



**Vitor Manuel Farinha
Marques**

**Desenvolvimento de vitro-cerâmicos do sistema
Anortite-Diopsite-Apatite co-sinterizáveis a baixa
temperatura para aplicações à microelétrica**



**Vitor Manuel Farinha
Marques**

**Desenvolvimento de vitro-cerâmicos do sistema
Anortite-Diopsite-Apatite co-sinterizáveis a baixa
temperatura para aplicações à microelétrica**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob orientação científica do Prof. Doutor José Maria da Fonte Ferreira, Professor Associado com Agregação, do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

Agradecimentos

Gostaria de deixar um especial apreço ao Professor Doutor José Maria da Fonte Ferreira pela sua orientação e confiança em mim depositada em todos os momentos.

Desejo também deixar um especial e profundo agradecimento ao Dr. Dilshat Tulyaganov pelos conselhos e disponibilidade prestados.

Dedico também este trabalho aos técnicos do departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro e todos os elementos do grupo de trabalho, aos quais devo um especial amadurecimento pessoal e científico.

Por fim dedico este trabalho a todos aqueles que me apoiaram e acompanharam nesta minha caminhada.

O júri

presidente

Prof. Dr. Jorge Ribeiro Frade

Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Cerâmico e do Vidro da Universidade de Aveiro

Vogais

Prof. Dr. José Maria da Fonte Ferreira

Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia Cerâmico e do Vidro da Universidade de Aveiro
(orientador)

Prof. Dr. José Marat Mendes

Professor aposentado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

palavras-chave

Cerâmicos co-sinterizáveis a baixa temperatura, vitrocerâmicos, tecnologias de empacotamento aplicadas à microelectrónica, constante dielectrica.

resumo

O presente trabalho de investigação visa o desenvolvimento de os substratos vitro-cerâmicos multicamada para microelectrónica co-sinterizáveis a temperaturas baixas com pastas de metais económicos e de baixo ponto de fusão, "Low temperature Co-Fired Ceramics" (LTCC). Estes substratos têm um melhor desempenho em aplicações envolvendo frequências elevadas de transporte de sinais, comparativamente com a tecnologia tradicional dos "Printed Circuit Boards" (PCB).

As formulações do material dieléctrico, retiradas do corte transversal do sistema ternário Apatite-Anortite-Diopsite correspondente a um teor constante de 4,8 wt.% de apatite, podendo ou não conter agentes de nucleação. As formulações vitro-cerâmicas foram fundidas e vazadas em água fria. Posteriormente as fritas foram moídas e devidamente caracterizadas em termos de granulometria, usadas em estudos de nucleação, cristalização, de dispersibilidade em meio aquoso, e na consolidação de corpos por prensagem a seco para em estudos de sinterização, e no processamento de substratos por tape casting, e as propriedades dos sinterizados foram avaliadas (CET, k , e Tang δ).

keywords

Low co-fired ceramics, glass ceramic, package technologies applied to microelectronic, dielectrical constant.

abstract

The main objective of this research was the development of glass-ceramic multilayer substrates for microelectronic applications, co-fired at low temperatures with an economic metal paste, which has low melting point, usually referred as Low Co-Fired Ceramics (LTCC). This technology has been extensively investigated in order to achieve high signal propagation speed, reliability and low cost.

The compositions of the dielectric materials were obtained from the transversal cut of the ternary system Anorthite-Diopside-Apatite, corresponding to an Apatite amount of 4.8 wt.%, with or without the introduction of nucleation agents. The glass-ceramic formulations were melted and spilled to cold water. The obtained frits were then dried, milled and their granulometry was evaluated. The frits were used in nucleation, crystallization and aqueous dispersibility studies and in the consolidation of samples through dry uniaxial pressing for sintering studies. The physical properties of the sintered samples were evaluated (ϵ_r , k and $\tan\delta$).

Índice	
Objectivos	1
1 Introdução	2
1.1 Necessidade de novas tecnologias de compactação de circuitos em microeléctronica	2
1.2 Estado da arte	4
1.2.1 Perspectivas de mercado da tecnologia <i>LTCC</i>	4
1.2.2 Desafios da tecnologia <i>LTCC</i>	5
1.2.3 Vitro-cerâmicos de reduzida constante dieléctrica	7
1.3 Vitro-cerâmicos nos dias de hoje	8
1.3.1 Conceito de vitro-cerâmico	8
1.3.2 Sinterização de pós de vidro	12
1.4 Princípios da formação de fases cristalinas	14
1.4.1 Agentes nucleantes	15
1.4.2 Nucleação Homogénea	15
1.4.3 Nucleação heterogénea	19
1.4.4 Crescimento dos cristais	20
1.4.5 Cinética da cristalização	23
1.5 Propriedades eléctricas dos vitro-cerâmicos	27
1.5.1 Condutividade e propriedades dieléctricas: conceitos gerais	27
1.5.2 Condução por saltos – “hopping”	29
1.5.3 Polarização da matéria	30
1.5.4 Rigidez dieléctrica	32
1.6 Classificação das composições vitro-cerâmicas	35
1.6.2 Caracterização do sistema Anortite – Diopside – Apatite	38
2 Procedimento experimental	40
2.1 Formulação das composições testadas	40
2.2 Preparação das formulações do material dieléctrico vitro-cerâmico	42

2.3	Técnicas de caracterização	44
2.3.1	Determinação do tamanho médio de partícula da frita após moagem	44
2.3.2	Análise térmica diferencial	44
2.3.3	Análise dilatométrica	45
2.3.4	Difracção de raios X	45
2.3.5	Determinação da densidade aparente	46
2.3.6	Determinação da retracção linear verde – sinterizado	46
2.3.7	Determinação da absorção de água	47
2.3.8	Caracterização mecânica	48
2.3.9	Caracterização da durabilidade química	49
2.3.10	Caracterização microestrutural	50
2.3.11	Espectrofotometria por emissão de plasma- (ICP)	50
2.3.12	Espectroscopia do infravermelho médio FT-IR	51
2.3.13	Determinação das propriedades dieléctricas	51
3	Apresentação e discussão dos resultados	53
3.1	Influência do meio de moagem nas propriedades finais das composições vitro-cerâmicas	53
3.1.1	Caracterização da distribuição granulométrica	53
3.1.2	Análise dilatométrica	54
3.1.3	Difracção de raios X	55
3.1.4	Densidade aparente e resistência à flexão	56
3.1.5	Análise de Componentes Principais	57
3.1.6	Análise química elementar	60
3.1.7	Caracterização microestrutural	63
3.2	Caracterização das composições I a VI	65
3.2.1	Caracterização térmica	65
3.2.2	Caracterização cristalográfica	71
3.2.3	Densidade aparente, retracção linear e absorção de água	75
3.2.4	Caracterização microestrutural	78
3.2.5	Caracterização mecânica	84
3.2.6	Microdureza de Vickers	86

3.2.7	Durabilidade química	87
3.3	Estudo da influência do TiO_2 nas propriedades da composição VI_2	89
3.3.1	Análises térmicas	89
3.3.2	Difracção de raios-X	92
3.3.3	Densidade aparente e retracção linear	95
3.3.4	Caracterização microestrutural	96
3.3.5	Ensaio de resistência mecânica à flexão	98
3.3.6	Microdureza de Vickers	100
3.3.7	Durabilidade química	101
3.4	Caracterização da cinética de cristalização das composições: VI_2, VI_{10} e $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$	102
3.4.1	Análise termo diferencial	102
3.4.2	Determinação da energia de activação de Kissinger	104
3.4.3	Determinação da fracção cristalizada e do índice de Avrami através do método de Ozawa.	106
3.4.4	Determinação da energia de activação para o crescimento de cristais	108
3.5	Propriedades dieléctricas	112
3.5.1	Rigidez dieléctrica	112
3.5.2	Permitividade dieléctrica	113
3.6	Aspecto visual	119
4	Conclusões	121
5	Sugestões para trabalhos futuros	125
6	Referências Bibliográficas	126
Anexos		137

Lista de figuras

Figura 1.1- Características do processo vitro-cerâmico.

Figura 1.2 - Transformação de um vidro num material vitro-cerâmico; (a) formação de núcleos, (b) crescimento de cristais a partir dos núcleos, (c) microestrutura vitro-cerâmica.

Figura 1.3 - Desenvolvimento da cristalização de um vidro sem nucleação interna segundo Reamur.

Figura 1.4 - Vitro-cerâmicos produzidos a partir de pós de vidro; (a) pó de vidro compactado, (b) densificação e cristalização incipiente, (c) vitro-cerâmico produzido através de frita.

Figura 1.5 - Variação da energia de nucleação em função do raio dos núcleos.

Figura 1.6 - Variação da velocidade de nucleação e crescimento dos cristais em função da temperatura do fundido.

Figura 1.7 - Tratamento térmico para controlo da cristalização, (a) dois patamares, (b) isotérmico.

Figura 1.8- Transferência electrónica através de estados adjacentes separados por uma barreira de potencial.

Figura 1.9 - Processos de polarização: a) polarização electrónica, b) polarização atómica,

Figura 1.10 - Diagrama esquemático a) gradiente de campo eléctrico na vizinhança de um poro; b) propagação da ruptura dieléctrica através do microestrutura.

Figura 1.11 - Anião ortossilicato, $[\text{SiO}_4]^{4-}$, é assim representado quando tem uma carga (-4).

Figura 1.12 - Representação espacial de alguns silicatos cristalinos: a) sorossilicatos, b) ciclossilicatos, c) inossilicato, d) silicatos de ligações duplas, e) filossilicatos f) tectossilicatos.

Figura 1.13- Diagrama de fases ternário do sistema An-Di-Ap. Campos de cristalização:

Figura 3.1 - Distribuição de diâmetro médio de partícula das fritas da composição VI_2 , quando moída em diferentes meios: água, seco e etanol.

Figura 3.2 - Representação dos difractogramas correspondentes às amostras $\text{VI}_{2\text{etanol}}$, $\text{VI}_{2\text{seco}}$ e $\text{VI}_{2\text{água}}$ tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.

Figura 3.3 - Representação da influência da temperatura nas amostras $\text{VI}_{2\text{etanol}}$, $\text{VI}_{2\text{seco}}$ e $\text{VI}_{2\text{água}}$: (a) densidade (b) resistência à flexão.

Figura 3.4 - Representação das coordenadas factoriais da Análise de Componentes Principais referentes às fritas da composição VI_2 moídas em diferentes meios.

Figura 3.5 - Representação das contribuições das coordenadas factoriais segundo o eixo P_{C1} e P_{C2} .

Figura 3.6 - Histogramas referentes às concentrações molares de elementos químicos presentes no vidro base (VI) e na água desionizada em contacto com pós da composição VI mediante as seguintes condições: a) elementos do vidro VI b), 24 horas sem agitação, c) 72 horas sem agitação, d) 6 e 24 horas com agitação a 25°C.

Figura 3.7 - Micrografias de amostras VI_2 preparadas a partir de pós moídos em diferentes meios e tratadas termicamente a 900°C durante 60 minutos; a) $\text{VI}_{2\text{etanol}}$, b) $\text{VI}_{2\text{água}}$, c) $\text{VI}_{2\text{seco}}$.

Figura 3.8 - Curvas dilatométricas das amostras, I_{10} a VI_{10} , tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.

Figura 3.9 - Curvas de ATD referentes às fritas de vidro das composições I a VI com diferentes tamanhos de partícula, 2 μm e 10 μm .

Figura 3.10 - Representação dos difractogramas correspondentes às amostras I_2 , VI_2 , I_{10} e VI_{10} ; tratadas termicamente a 850, 900 e 950°C durante 60 min.

Figura 3.11 - Representação dos difractogramas correspondentes às amostras II_{10} , III_{10} , IV_{10} e V_{10} ; tratadas termicamente a 850, 900 e 950°C durante 60 min.

Figura 3.12 - Variação da densidade das composições vitro-cerâmicas tratadas termicamente a diferentes temperaturas durante 60 min; (a) 2 μm , (b) 10 μm .

Figura 3.13 - Variação da retracção linear das amostras vitro-cerâmicas tratadas termicamente a diferentes temperaturas durante 60 min: a) 2 μm , b) 10 μm .

Figura 3.14 - Micrografia da amostra vitro-cerâmica III_2 , tratada termicamente a 850°C durante 60 min.

Figura 3.15 - Micrografias das composições vitro-cerâmicas I a III; tratadas termicamente a

Figura 3.16 - Micrografias das composições vitro-cerâmicas IV a VI; tratadas termicamente a 900°C durante 60 minutos; a) IV_2 , b) IV_{10} , c) V_2 , d) V_{10} , e) VI_2 , f) VI_{10} .

- Figura 3.17 - Micrografias da amostra VI_{10} tratadas termicamente a 900°C durante 60 min: a) VI_{10} b) VI_{10} em pormenor.
- Figura 3.18 - Espectros de EDS obtidos na amostra VI_{10} tratada termicamente a 900°C : a) cristais lamelares de reduzida espessura (A), b) cristais de forma irregular (B).
- Figura 3.19 - Micrografias obtidas em SEM através de electrões retrodifundidos das amostras vitro-cerâmicas I_{10} e VI_{10} tratadas termicamente a 900°C durante 60 min: a) I_{10} b) VI_{10} .
- Figura 3.20 - Resistência mecânica à flexão das composições: I, II, III, IV, V e VI; (a) $2\text{ }\mu\text{m}$, (b) $10\text{ }\mu\text{m}$.
- Figura 3.21 - Microdureza de Vickers obtida nas composições I a VI, tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.
- Figura 3.22 - Curvas dilatométricas das amostras $VI_2\text{-TiO}_2$, $VI_2\text{-}2\%\text{TiO}_2$, $4\%\text{VI}_2\text{-TiO}_2$ e $VI_2\text{-}8\%\text{TiO}_2$ e VI_2 ; tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.
- Figura 3.23 - Curvas de ATD para as fritas de vidro moídas das amostras: $VI_2\text{-TiO}_2$, $VI_2\text{-}2\%\text{TiO}_2$, $4\%\text{VI}_2\text{-TiO}_2$ e $VI_2\text{-}8\%\text{TiO}_2$ e VI_2 .
- Figura 3.24 - Representação dos difractogramas correspondentes referentes às amostras VI_2 e $VI_2\text{-TiO}_2$; tratadas termicamente a 850°C , 900°C e 950°C durante 60 min.
- Figura 3.25 - Representação dos difractogramas referentes às amostras $VI_2\text{-TiO}_2$, $VI_2\text{-}2\%\text{TiO}_2$, $4\%\text{VI}_2\text{-TiO}_2$, $VI_2\text{-}8\%\text{TiO}_2$ e VI_2 ; tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.
- Figura 3.26 - Evolução dos valores de densidade das amostras vitro-cerâmicas VI_2 , $VI_2\text{-TiO}_2$, $VI_2\text{-}2\%\text{TiO}_2$, $4\%\text{VI}_2\text{-TiO}_2$ e $VI_2\text{-}8\%\text{TiO}_2$ com a temperatura de tratamento térmico durante 60 min.
- Figura 3.27 - Micrografias das superfícies de fractura de amostras tratadas termicamente a 900°C durante 60 min: a) VI_2 ; b) $VI_2\text{-TiO}_2$; c) $VI_2\text{-}2\%\text{TiO}_2$; d) $VI_2\text{-}4\%\text{TiO}_2$; e) $VI_2\text{-}8\%\text{TiO}_2$.
- Figura 3.28 - Evolução dos valores de resistência mecânica à flexão das amostras vitro-cerâmicas: VI_2 , $VI_2\text{-TiO}_2$, $VI_2\text{-}2\%\text{TiO}_2$, $4\%\text{VI}_2\text{-TiO}_2$, e $VI_2\text{-}8\%\text{TiO}_2$ tratadas termicamente a 800 , 825 , 850 , 900 e 950°C durante 60 min.
- Figura 3.29 - Microdureza de Vickers obtida nas composições VI_2 , $VI_2\text{-TiO}_2$, $VI_2\text{-}2\%\text{TiO}_2$, $VI_2\text{-}4\%\text{TiO}_2$ e $VI_2\text{-}8\%\text{TiO}_2$ tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.
- Figura 3.30 - Curvas de ATD obtidas a várias taxas de aquecimento para as fritas moídas das composições VI_2 , VI_{10} e $VI_2\text{-TiO}_2$.
- Figura 3.31 - Determinação da energia de activação de Kissinger para as composições VI_2 , VI_{10} e $VI_2\text{-TiO}_2$.
- Figura 3.32 - Determinação da fracção cristalizada para as composições VI_2 , VI_{10} e $VI_2\text{-TiO}_2$ a várias velocidades de aquecimento.
- Figura 3.33 - Determinação do índice de Avrami através do método de Ozawa a diferentes temperaturas, para as composições VI_2 , VI_{10} , $VI_2\text{-TiO}_2$.
- Figura 3.34 - Determinação da energia de activação para o crescimento de cristais, para as composições VI_2 , VI_{10} e $VI_2\text{-TiO}_2$, recorrendo à equação de Kissinger modificada.
- Figura 3.35 - Micrografia da amostra $VI_2\text{-TiO}_2$ tratada termicamente a 900°C durante 60 min.
- Figura 3.36 - Permitividades obtidas a 25°C no intervalo 250 MHz a 3 GHz para as composições vitro-cerâmicas I a VI, tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.
- Figura 3.37 - Histogramas representativos das propriedades dieléctricas obtidas a $2,5\text{ GHz}$ a 25°C nas composições I a VI sinterizadas a 900°C .
- Figura 3.38 - Permitividades obtidas a 25°C no intervalo 250 MHz - 3 GHz nas composições VI_2 , $VI_2\text{-TiO}_2$, $VI_2\text{-}2\%\text{TiO}_2$ e $VI_2\text{-}4\%\text{TiO}_2$ tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.
- Figura 3.39 - Histogramas representativos das propriedades dieléctricas obtidas a $2,5\text{ GHz}$ a nas composições VI_2 , $VI_2\text{-TiO}_2$, $VI_2\text{-}2\%\text{TiO}_2$ e $VI_2\text{-}4\%\text{TiO}_2$ tratadas termicamente a 900°C .

Lista de tabelas

- Tabela 1.1 - Propriedades dieléctricas de alguns LTCC disponíveis no mercado.
- Tabela 1.2 - Propriedades termo-mecânicas de alguns dieléctricos LTCC disponíveis no mercado.
- Tabela 1.3 - Classificação dos vitro-cerâmicos⁴⁹.
- Tabela 2.1 - Composições estudadas.
- Tabela 2.2 - Temperaturas/tempo de fusão.
- Tabela 3.1 - Coeficiente de dilatação térmica amostra VI₂; tratada termicamente a 900°C durante 60min.
- Tabela 3.2 - Coeficientes de expansão térmica das composições, I₁₀ a VI₁₀, tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.
- Tabela 3.3 - Temperaturas características obtidas através dos gráficos de ATD.
- Tabela 3.4 - Apresentação dos resultados obtidos para a análise semi-quantitativa de fases das amostras I₁₀, II₁₀, III₁₀, IV₁₀, V₁₀ e VI₁₀; tratadas termicamente a 850, 900 e 950°C durante 60 min.
- Tabela 3.5 - Intervalos de sinterabilidade obtidos através dos gráficos de ATD.
- Tabela 3.6 - Durabilidade química, dos compactos vitro-cerâmicos tratados termicamente a 900°C durante 60 min.
- Tabela 3.7 - Coeficientes de dilatação térmica das amostras VI₂-TiO₂, VI₂-2%TiO₂, 4%VI₂-TiO₂ e VI₂-8%TiO₂ e VI₂, tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.
- Tabela 3.8 - Temperaturas características obtidas através dos gráficos de ATD para as amostras: VI₂-TiO₂, VI₂-2%TiO₂, 4%VI₂-TiO₂ e VI₂-8%TiO₂ e VI₂.
- Tabela 3.9 - Resultados da análise semi-quantitativa de fases e volume das células unitárias das composições: VI₂, VI₂-TiO₂, VI₂-2%TiO₂, 4%VI₂-TiO₂ e VI₂-8%TiO₂ tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.
- Tabela 3.10 - Durabilidade química das amostras VI₂, VI₂-TiO₂, VI₂-2%TiO₂, 4%VI₂-TiO₂ e VI₂-8%TiO₂ tratadas termicamente 900 durante 60 min.
- Tabela 3.11 - Apresentação das temperaturas de cristalização para as composições VI₂, VI₁₀ e VI₂-TiO₂ a diferentes taxas de aquecimento.
- Tabela 3.12 - Índices de Avrami calculados através do método de Ozawa para as composições VI₂, VI₁₀, VI₂-TiO₂.
- Tabela 3.13 - Índices de Avrami, n, e determinação do índice de dimensionalidade, m, para as composições VI₂, VI₁₀, VI₂-TiO₂.
- Tabela 3.14 - Índices de Avrami calculados para as composições VI₂, VI₁₀, VI₂-TiO₂, recorrendo à equação desenvolvida por Augis e Bennet .
- Tabela 3.15 - Valores experimentais obtidos nos ensaios de rigidez dieléctrica efectuados nos compactos vitro-cerâmicos tratados termicamente a 900°C durante 60 min.
- Tabela 3.16 - Aspecto visual das amostras vitro-cerâmicas I, II, III, IV, V e VI após tratamento térmico a 900°C durante 60 min.
- Tabela 3.17 - Aspecto visual das amostras vitro-cerâmicas derivadas da composição VI₂ após tratamento térmico a 900°C durante 60 min.

Capítulo1

Objectivos

O principal objectivo deste estudo é o desenvolvimento de materiais vitro-cerâmicos para serem usados como substratos e dispositivos multicamada, co-sinterizáveis a temperaturas baixas com pastas de metais de baixo custo e de baixo ponto de fusão “Low temperature Co-Fired Ceramics” (LTCC), para aplicações em microelectrónica de elevada compactação de circuitos e em rádio-frequência (*RF*). Trata-se, pois de desenvolver materiais alternativos à alumina, o material de uso mais generalizado como substrato na área da electrónica. Para tal, será necessário seleccionar composições vitro-cerâmicas promissoras e proceder à sua formulação, processamento e caracterização dieléctrica. As composições do material dieléctrico terão como ponto de partida composições obtidas através do corte transversal do sistema ternário Anortite-Diopsite-Apatite, correspondente a um teor constante de 4.8 wt. % de apatite.

Um outro objectivo é a avaliação e a interpretação dos efeitos da incorporação de aditivos de sinterização e de agentes de nucleação (ex.: TiO_2) e da temperatura dos tratamentos térmicos na microestrutura, composição de fases cristalinas e nas propriedades finais dos materiais vitro-cerâmicos. Isto permitirá determinar eleger as composições e o tratamento térmico mais adequado com vista a optimizar as propriedades relevantes para este tipo de materiais, nomeadamente, as propriedades mecânicas e dieléctricas.

1 Introdução

1.1 Necessidade de novas tecnologias de compactação de circuitos em microelectrónica

Presentemente, as indústrias de telecomunicações necessitam de alcançar elevadas taxas de produtividade, a par de elevados níveis de desempenho que os seus produtos deverão possuir e de uma tendência irreversível para a miniaturização. Apenas deste modo será possível enfrentar a forte competitividade que se vive neste tipo de mercado. Contudo, a miniaturização está associada a elevados níveis de compactação de circuitos, proporcionando o aparecimento de sistemas de elevada complexidade contendo cada vez mais elementos activos. O desenvolvimento de substratos com reduzidas perdas dieléctricas e baixas constantes dieléctricas são factores decisivos para um bom desempenho deste tipo de sistemas. Nesta perspectiva, determinados substratos cerâmicos apresentam-se com um enorme potencial de aplicação, uma vez que possuem baixa constante dieléctrica a frequências elevadas, possibilitando uma elevada velocidade de propagação dos sinais a elevadas frequências^{1,2}.

A tecnologia de substratos co-sinterizados a baixas temperaturas (*LTCC* - Low Co-Fired Ceramics), usualmente inferiores a 950°C, tem vindo a despertar o interesse da comunidade científica e industrial, como atestam os inúmeros artigos apresentados em conferências na área da microelectrónica nos últimos anos, nos quais se realçam as numerosas vantagens da nova tecnologia (*LTCC*) relativamente às concorrentes, não só nos aspectos tecnológico e científico, mas também ao nível económico e ambiental^{3,4}.

Nas últimas duas décadas, as tecnologias de empacotamento multicamada de cerâmicos foram dominadas pelos cerâmicos co-sinterizados a elevadas temperaturas (*HTCC* - High Co-Fired Ceramics), utilizando geralmente a alumina (Al_2O_3) como substrato, sendo este tipo de substratos caracterizados por uma permitividade (ϵ_r) de aproximadamente 9, quando submetidos a elevadas frequências *RF*. A grande desvantagem desta tecnologia resulta da elevada

temperatura de sinterização da alumina, implicando a necessidade de utilização de pastas metálicas com pontos de fusão superiores a 1600°C (ex.: W-3370°C e Mo-2623°C). Os elevados custos materiais e energéticos associados à anterior tecnologia levaram a que os vitro-cerâmicos começassem a ganhar popularidade na área dos substratos aplicados à microelectrónica, devido à grande vantagem de os materiais dielétricos poderem ser sinterizados a temperaturas inferiores a 950 °C, viabilizando a sua co-sinterização com pastas metálicas (Au - T_f =960°C, Ag - T_f =1100°C e Cu- T_f =1080°C) mais económicas do que as utilizadas na tecnologia *HTCC*.⁵ Em 1992, a IBM, recorrendo ao uso de sistemas vitro-cerâmicos/cobre, conseguiu incrementar a condutividade eléctrica por um factor de 3, relativamente aos sistemas alumina/molibdénio⁶.

Resumindo, a elevada temperatura de sinterização da alumina, as melhores condutividades dos metais utilizados na tecnologia *LTCC* e as superfícies mais suaves dos vitro-cerâmicos, as quais facilitam os processos de acabamento, tiveram um reflexo considerável na viabilidade económica desta nova tecnologia em detrimento da tecnologia anterior *HTCC*.

1.2 Estado da arte

1.2.1 Perspectivas de mercado da tecnologia *LTCC*

O elevado potencial do mercado de sistemas microelectromecânicos (*MEMS*-Micro Electromechanical Systems) tem vindo a constituir recentemente uma força motriz visando o desenvolvimento de novas tecnologias, tornando o estudo e a optimização de novos sistemas alternativos como prioritário e com forte relevância estratégica, nomeadamente a *LTCC*, a qual é uma das mais promissoras ao nível do aperfeiçoamento de módulos multicamada para componentes de microelectrónica (*MCM*-Multi-Chip Modules), possibilitando a produção de circuitos com uma elevada densidade de componentes^{7,8,9,10}.

As aplicações na indústria bélica e automóvel têm sido a grande força motriz do desenvolvimento/produção de *LTCC*. Nos últimos anos, esta tecnologia despertou também a atenção dos fabricantes de telemóveis, uma vez que este tipo de materiais possibilita a miniaturização de componentes funcionais a frequências elevadas e a custos de produção inferiores aos das tecnologias tradicionais^{11,12,13,14}.

A possibilidade de obter substratos vitro-cerâmicos herméticos de elevada frequência (1 GHz-40 GHz) e de moderada expansão térmica, torna viável a sua aplicação no mercado da microelectrónica, mais especificamente em sistemas de rádio-frequência (*RF*), uma vez que esta gama de frequências é maioritariamente utilizada por dispositivos de telecomunicações móveis (0,9-2 GHz), redes locais de *wireless* e *bluetooth* (2,4 GHz), sistema de posicionamento geográfico (~1,6 GHz), bem como sistemas de comunicação de banda larga (5,8-40 GHz). No caso particular das aplicações em rádio frequência, só alguns materiais com uma boa optimização do factor de dissipação (*DF*) e do coeficiente de temperatura de ressonância foram adoptados^{15,16,17,18,19}.

Para além das telecomunicações, a possibilidade de aplicação dos substratos *LTCC* em sistemas híbridos e em sensores começa também a ter alguma projecção, uma vez que este tipo de substrato apresenta uma elevada compatibilidade ao nível da mesoescala com as tecnologias que utilizam silício e

filmes finos (MsST-Meso-System Thechnology). A possibilidade de usar a tecnologia de impressão de filmes finos, combinada com as vantagens económicas do processo de co-sinterização a baixas temperaturas em associação com a possibilidade de integração de componentes passivos e activos, torna as indústrias que utilizam este tipo de substratos muito rentáveis e promissoras^{20,21}.

1.2.2 Desafios da tecnologia *LTCC*

Apesar da tecnologia *LTCC* se demonstrar muito promissora, oferecendo várias vantagens sobre as outras tecnologias de empacotamento concorrentes, muito falta ainda desenvolver e otimizar no campo das composições dieléctricas e dos processos de produção²². De um modo geral, as principais dificuldades associadas ao desenvolvimento das composições dieléctricas não estão relacionadas com as propriedades dieléctricas, mas sim com a sua sinterização, propriedades termo-mecânicas e, especialmente, com a compatibilidade química das fases e pastas condutoras^{23,24}.

As composições dieléctricas retiradas dos sistemas vitro-cerâmicos assumem-se como uma opção promissora em aplicações baseadas na tecnologia *LTCC*, uma vez que possuem valores de permitividade inferiores à alumina (≈ 9) a elevadas frequências ($> 1\text{GHz}$), reduzindo-se desta forma o atraso associado à propagação das ondas.

Nos últimos anos, a sinterização e cristalização de composições vitro-cerâmicas que possuam anortite policristalina ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) têm sido alvo de estudo, uma vez que a anortite é caracterizada por uma reduzida permitividade a elevadas frequências (6.2 a 1 MHz), para além de um coeficiente de dilatação térmica aproximado ao do silício ($4,82 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)^{25,26,27,28}.

Os materiais vitro-cerâmicos, sendo uma boa alternativa, requerem, contudo, estudos detalhados das fases de queima dos aditivos orgânicos e do processo de densificação do material. Este último deverá ocorrer antes dos estágios de nucleação e de cristalização²⁹. Por outras palavras, é importante que os materiais compósitos destinados a este tipo de aplicações atinjam a densificação completa, seguida de uma devitrificação extensiva durante o tratamento térmico³⁰. Os

materiais vitro-cerâmicos contendo porosidade ou um grau de cristalinidade reduzido teriam um fraco desempenho do ponto de vista das propriedades mecânicas e eléctricas, impossibilitando a sua aplicação na tecnologia LTCC^{31,32,33}. Desta forma, a tecnologia *LTCC* encontra na etapa de co-sinterização um dos seus maiores desafios, uma vez que é nesta etapa que surgem alguns dos maiores problemas, tais como a remoção de ligantes a temperaturas inferiores a 800°C, a formação de microfissuras na interface condutor/substrato devido a diferenças de *CET* e a cinética de dissolução e difusão da pasta condutora na fase vítrea do vitro-cerâmico que poderá levar à ruptura dieléctrica³⁴.

Especial atenção merece a fase vítrea, uma vez que a co-sinterização de vitrocerâmicos requer o uso de fases vítreas que promovam a densificação do material compósito a temperaturas inferiores a 1000°C. Deste modo, é possível ocorrer o aparecimento de uma fase vítrea residual que irá contribuir para um valor excessivo de perdas dieléctricas, por *efeito de Joule*, inviabilizando a futura aplicação do substrato na indústria da microelectrónica, podendo ainda originar problemas de adesão das pastas metálicas^{35,36, 37,38,39}.

O estado da arte das técnicas de processamento de cerâmicos/vitro-cerâmicos também se encontra em elevado desenvolvimento. A deposição electroforética tem vindo a demonstrar um elevado potencial para a produção de finas camadas dieléctricas. Esta técnica encontra-se ainda em fase de estudo, existindo já alguns artigos científicos que referem a possibilidade de se obterem espessuras e dimensões laterais inferiores, em uma ordem de grandeza, relativamente às produzidas pela técnica convencional de processamento de cintas (*tape casting*). Como resultado final obtém-se uma maior uniformidade no produto final originando uma elevada competitividade da tecnologia face às concorrentes^{12,40}.

1.2.3 Vitro-cerâmicos de reduzida constante dielétrica

Vários sistemas *LTCC* têm vindo a ser propostos na última década, nomeadamente compactos cerâmicos, apresentando propriedades eléctricas e termo-mecânicas muito satisfatórias^{41,42,43}. As propriedades dieléctricas dos substratos são um dos factores mais importantes quando se propõe o desenvolvimento de substratos que visem aplicações em circuitos *RF*.

Presentemente, os materiais *LTCC* comercializados possuem valores de permissividade que variam entre 4 e 10, quando submetidos a elevadas frequências. Um factor de perdas reduzido é também um importante requisito, de forma a maximizar a velocidade de propagação do sinal a elevadas frequências^{18,44,45}. Na Tabela 1.1, encontram-se listadas as propriedades dieléctricas de alguns sistemas *LTCC* disponíveis no mercado

Tabela 1.1 - Propriedades dieléctricas de alguns *LTCC* disponíveis no mercado.

Material	ϵ_r	$\tan\delta$	$Q/10^{-3}$
99.6% Al (HTCC)	9.9****	0,0004	
duPont 951*	7.85		1.5 -1 kHz
duPont 943**	7.5	0,0020	1 -1 MHz
Ferro A6-5-M-13*	5.9	0,0012	2-10 MHz
Heraeus CT 700*	7.0		2 - 1 kHz
Motorola T2000***	9.1	0,0026	1 - 2 GHz

*Guia de materiais *LTCC* produzido por CTS Microelectronics, West Lafayette, IN; USA; ** duPont;

***Barnewell et al (2000)¹.

As propriedades termo-mecânicas destes materiais são também alvo de rigoroso controlo na tecnologia em causa, podendo salientar-se a resistência em flexão (σ_f), a dureza (H_v), o módulo de elasticidade (E) e o coeficiente de dilatação térmica (CET). Na Tabela 1.2 podem ser observados alguns valores característicos das propriedades termo-mecânicas em causa^{6,46,47}.

Tabela 1.2 - Propriedades termo-mecânicas de alguns dielétricos LTCC disponíveis no mercado¹⁸.

Propriedades	E (GPa)	σ_f (MPa)	H _v (GPa)
duPont 951	152	320	—
duPont 943	—	230	—
Ferro A6-5-M-13	82	130	—
Heraeus CT 700	91.8	240	—
Motorola T2000	—	230	—
Al ₂ O ₃ ⁺	~ 400	300–400	13'
Vitrocerâmico G55'	110	200	6.8
Cordierite	130–150	150–300	—
<i>Celsia</i>	~ 69	~ 87	—

1.3 Vitro-cerâmicos nos dias de hoje

Nos últimos anos têm surgido no mercado da Europa Ocidental materiais designados por vitro-cerâmicos (GC-*glassceramic*) que apresentam um elevado potencial de aplicação, e que têm vindo a demonstrar-se promissores como materiais de futuro, uma vez que possuem propriedades térmicas, químicas, biológicas e dielétricas de elevado interesse e aplicabilidade. A vasta variedade de composições e a enorme possibilidade de desenvolver diversas microestruturas, possibilitando a optimização das propriedades finais, torna estes materiais alvo de grande interesse ao nível tecnológico⁴⁸.

1.3.1 Conceito de vitro-cerâmico

Os vitro-cerâmicos são sólidos polifásicos obtidos através da nucleação e cristalização controlada de um vidro fundido, sendo possível obter graus de cristalinidade superiores a 50%, possuindo os cristais dimensões inferiores a 10 μm .

Os materiais vítreos são obtidos a partir de minerais e rochas fundidas, simulando o fenómeno natural da formação de magma. No essencial, o processo industrial utilizado nesta produção é uma petrogénese induzida. Da fusão de uma mistura de óxidos obtém-se uma substância vítrea que possui uma determinada composição química. Se a anterior composição química obedecer a determinados

parâmetros, ao ser submetida a um tratamento térmico adequado a temperaturas inferiores à da fusão, transforma-se numa massa essencialmente cristalina.

O conhecimento rigoroso da matéria-prima de partida, bem como do tipo de tratamento térmico a aplicar são de fundamental importância. Consoante os tipos de matérias-primas utilizadas na obtenção dos produtos vitro-cerâmicos, estes podem ser classificados em quatro grupos, como se apresenta na Tabela 1.3^{48,49}.

Tabela 1.3 - Classificação dos vitro-cerâmicos⁴⁹.

Vitro-cerâmicos	Matérias-primas
Técnicos	Formados a partir dos constituintes utilizados no fabrico dos vidros comerciais.
De escórias (<i>slag sitall</i>)	Fabricados a partir de escórias de origem metalúrgica.
De cinzas (<i>ash sitall</i>)	Obtidos a partir de cinzas resultantes da combustão de lixos, e de resíduos sólidos derivados de actividades industriais.
Petrúrgicos (<i>perositall</i>)	Obtidos a partir de rochas.

O processo de desenvolvimento de um vitro-cerâmico oferece a possibilidade de controlar diversas propriedades, tais como a dilatação térmica, a resistência mecânica, as propriedades ópticas, eléctricas e magnéticas e a durabilidade. No entanto, só é possível controlar estas propriedades conhecendo os mecanismos cinéticos da transformação do vidro em material vitro-cerâmico, e controlando as fases cristalinas presentes, a dimensão dos cristais, o tipo de ligações intergranulares, as orientações cristalinas e a percentagem de vidro residual. Na Figura 1.1 encontra-se uma representação esquemática do processo vitro-cerâmico⁴⁹.

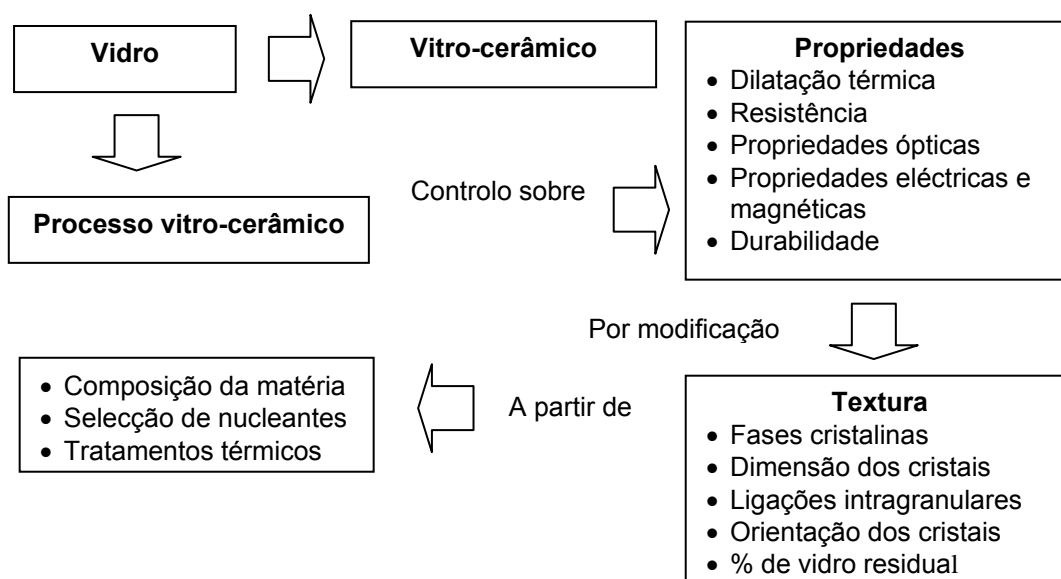


Figura 1.1- Características do processo vitro-cerâmico⁴⁹.

A devitrificação controlada permite a obtenção de diversas microestruturas controladas por diferentes factores, dos quais se destacam a composição química do vidro-base, a quantidade de substâncias promotoras de nucleação ou cristalização, as condições de fusão e arrefecimento e os ciclos de temperatura, os quais condicionam o tempo de crescimento cristalino (ceramização).

A finalidade do processo de desenvolvimento de um vitro-cerâmico (devitrificação) é a obtenção de uma rocha artificial através da aplicação de uma tecnologia baseada no processo de cristalização de um vidro. Quanto maior for a facilidade de cristalização do vidro formado e menor for a velocidade de crescimento dos seus cristais, mais fina é a estrutura dos cristais. O controlo do crescimento cristalino é fundamental, uma vez que um crescimento exagerado gera fronteiras de grão que actuam como planos de fácil propagação de fracturas.

A um produto com boas características corresponde uma microestrutura na qual a cristalização afectou mais de 95 % da substância vítrea. É comum a introdução de aditivos nas formulações de vidro que induzam a formação de um ponto eutético a uma temperatura mais baixa, logo a fusão ocorrerá também a temperaturas mais reduzidas. Estes aditivos são adicionados com o objectivo de induzir nucleação, promovendo a precipitação de uma fase cristalina precursora, ou de

provocar a formação de fases vítreas imiscíveis. A Figura 1.2 descreve de forma esquemática e sucinta a transição de um vidro num material vitro-cerâmico.

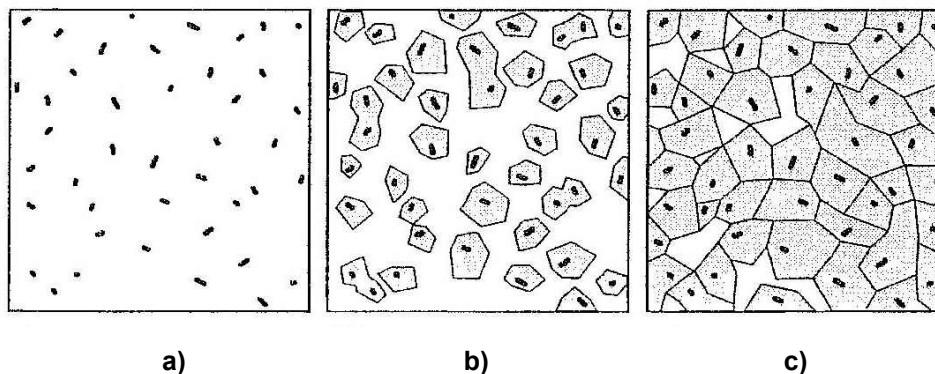


Figura 1.2 - Transformação de um vidro num material vitro-cerâmico; (a) formação de núcleos, (b) crescimento de cristais a partir dos núcleos, (c) microestrutura vitro-cerâmica⁵⁰.

Vários são os sistemas de vitro-cerâmicos que podem considerar-se, consoante as propriedades desejadas para o produto final. A composição escolhida deve originar um líquido à temperatura *liquidus*, cuja viscosidade deverá ser a adequada para possibilitar a conformação de uma peça sem grandes dificuldades. A nucleação interna deve ser eficiente, facilitando o aparecimento de um corpo constituído por pequenos cristais, eliminando as adversidades associadas à cristalização superficial. Quando não são adicionados nucleantes, a cristalização ocorre nos locais que possuem menor energia superficial, originando estruturas características definidas como “cubos de gelo”, como a apresentada na Figura 1.3, nas quais as orientações superficiais dos cristais se encontram segundo um plano de fácil clivagem⁵⁰.

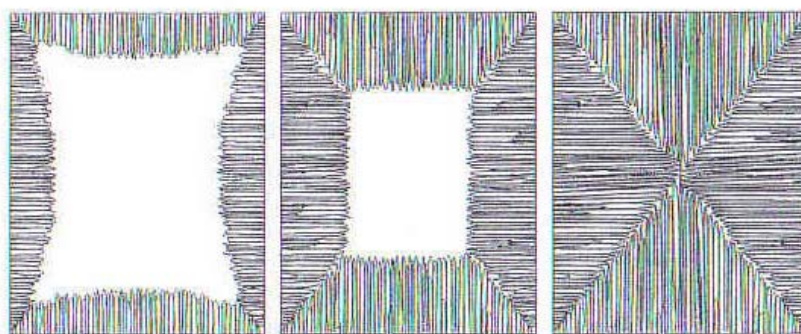


Figura 1.3 - Desenvolvimento da cristalização de um vidro sem nucleação interna segundo Reamur⁵⁰.

A ausência de nucleantes está geralmente associada a uma cristalização deficiente, a qual induzirá distorções nas dimensões iniciais das peças. Estas distorções são provocadas por forças geradas por gradientes de densidade originados no decorrer da cristalização. Por outro lado, em presença de nucleação interna, a cristalização pode ocorrer uniformemente num meio vítreo de elevada viscosidade, sem que se verifiquem deformações significativas na forma inicial das peças⁵⁰.

1.3.2 Sinterização de pós de vidro

Na última década foi desenvolvido um novo método de produzir vitro-cerâmicos que provou ser bastante viável do ponto de vista comercial e tecnológico. Este método envolve a sinterização de pós de vidro, apresentando algumas vantagens relativamente à cristalização de vitro-cerâmicos em volume. A possibilidade de se alcançar um material vitro-cerâmico denso partindo de um pó a temperaturas inferiores a sua temperatura de cristalização, possibilita o recurso às mais variadas técnicas clássicas de processamento e conformação de pós, Por outro lado, e talvez seja a vantagem mais importante deste método, é possível induzir a nucleação através de imperfeições superficiais nas partículas das fritas. Geralmente, este método envolve a moagem do vidro arrefecido bruscamente (frita) até partículas de tamanho entre 3-15 μm . O pó é depois conformado pelos processos convencionais e sinterizado em presença de fase líquida obtendo-se

por fim um vitro-cerâmico de elevada cristalinidade. Este tipo de sinterização é denominado sinterização não reactiva em presença de fase líquida (*NLPS-Non-Reactive Liquid Phase Sintering*), sendo o resultado da combinação de dois fenómenos: redistribuição do vidro no decorrer da densificação, e rearranjo das partículas sólidas para que o espaço entre elas seja reduzido e ocupado pelo fase vítrea residual.

A Figura 1.4 ilustra de forma sucinta as várias etapas do processo anteriormente descrito^{50,51}.

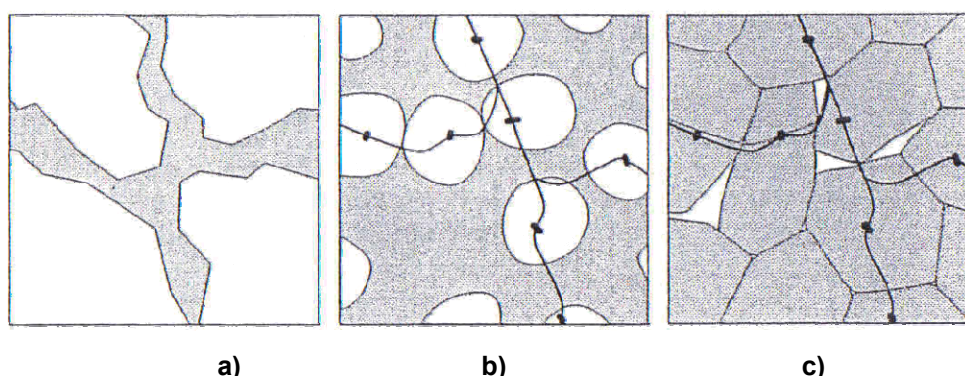


Figura 1.4 - Vitro-cerâmicos produzidos a partir de pós de vidro; (a) pó de vidro compactado, (b) densificação e cristalização incipiente, (c) vitro-cerâmico produzido através de frita⁵⁰.

O resultado final do processo de cristalização será uma densa estrutura Figura 1.4c) possuindo cristais de dimensões uniformes e normalmente inferiores às obtidas através do processo convencional.

Hoje em dia, a tecnologia de obtenção de vitro-cerâmicos através de pós de vidro está a ser aplicada em larga escala à produção de substratos multicamada para microelectrónica, uma vez que a possibilidade de obter pós de vidro de reduzida granulometria possibilita a formulação de suspensões bastante concentradas, adequadas para o processamento de módulos multicamada através de técnicas de *tape casting* e *micro casting*^{15,50}.

1.4 Princípios da formação de fases cristalinas

De um modo geral, a cristalização pode definir-se como o processo em virtude do qual, a partir de uma fase estruturalmente desordenada, se forma uma fase sólida estável, com uma ordenação geométrica regular.

O aparecimento de cristais nos vitro-cerâmicos e o desaparecimento parcial de fase vítrea não ocorre de uma forma instantânea. As mudanças de fases são iniciadas a uma escala muito pequena, começando pela formação de núcleos da nova fase no seio do fundido, os quais possuem a dimensão de algumas centenas de átomos, seguida do crescimento dos núcleos, sendo estes processos geralmente acompanhados por um decréscimo de energia livre do sistema.

A transformação do vidro num material vitro-cerâmico é, pois, o resultado de dois fenómenos consecutivos: a nucleação e a cristalização, sendo o segundo induzido pelo primeiro. A nucleação pode ser alcançada através de dois mecanismos distintos: (i) nucleação homogénea e, (ii) nucleação heterogénea.

A nucleação homogénea é caracterizada pela formação uma nova fase devido a flutuações locais da densidade e da energia do sistema, não necessitando de substratos activos^{48,50,52}. Contrariamente, a nucleação heterogénea é induzida pela presença de substratos activos que possibilitam a redução da energia de superfície necessária ao processo de nucleação, como por exemplo impurezas ou superfícies que “limitam” o fundido.

1.4.1 Agentes nucleantes

Em 1939, Volmer⁵⁶ definiu como núcleo uma entidade que pertence a uma nova fase em formação, encontrando-se este fora do equilíbrio relativamente à fase inicial sobresaturada. Um pouco mais tarde, Stookey⁵³ apresentou algumas características que os agentes nucleantes deverão possuir para que ocorra uma nucleação de forma efectiva:

- a) O nucleante deve ser solúvel no fundido à temperatura de fusão e à temperatura de formação, a baixas temperaturas apenas deve ser parcialmente solúvel;
- b) A energia de activação do nucleante para a nucleação homogénea deve ser reduzida;
- c) Comparativamente aos restantes constituintes do vidro, a temperaturas reduzidas os átomos ou iões dos nucleantes devem possuir um elevado coeficiente de difusão;
- d) A energia interfacial vidro / nucleante deve ser reduzida;
- e) Os nucleantes e a fase cristalina que se irá formar devem possuir parâmetros de rede e estrutura cristalinas semelhantes.

Os primeiros três factores governam a formação de núcleos, os últimos dois a capacidade de um nucleante promover o crescimento de cristais. O item e) não é um requisito associado a todos os modelos de nucleação^{54,55}.

1.4.2 Nucleação Homogénea

Segundo Volmer⁵⁶, a transição de fase vidro-cristal deve ser relacionada com a variação da energia livre do sistema. Deste modo, considera-se que o nucleante origina uma desproporção nas forças de ligação, induzindo a formação de locais com reduzida estabilidade termodinâmica, considerando-se as diferenças de potencial químico e de energia livre existentes entre o líquido e o cristal a força motriz para a transição vidro – cristal.

A formação de núcleos no interior de um fundido a temperaturas inferiores à *liquidus* necessita da ocorrência de uma acumulação local de componentes e do

subsequente agrupamento ordenado destes de acordo com a estrutura de uma determinada fase cristalina. A formação da fase cristalina é acompanhada de uma variação da energia livre do sistema, ΔG , que se define por um termo negativo associado à energia de cristalização por unidade de volume, e um outro positivo representando o trabalho necessário para a criação dessa nova fase.

Supondo que os núcleos formados possuem uma forma esférica de raio r , a variação da energia livre quando ocorre uma transição de fase é definida pelo balanço representado pela Equação (1.1) definida por Meyer em 1968⁵⁷:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma + \Delta G_E \quad (1.1)$$

onde γ representa a tensão superficial na interface entre o núcleo cristalino e o fundido, ΔG_V é energia livre por unidade de volume devido à formação de núcleos, e ΔG_E é a fracção de energia associada à distorção elástica no decorrer da mudança estrutural.

De um ponto de vista matemático, a contribuição de ΔG_E para as transformações em volume vidro-cristal e vapor-cristal pode ser ignorada. Contudo, esta energia não deve ser ignorada quando se trata de cristalização superficial.

A ocorrência, ou não, de nucleação depende da predominância do 1º termo ($\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V$) ou do 2º termo ($4\pi r^2 \gamma + \Delta G_E$), respectivamente, da Equação (1.1). Quando se forma uma fase cristalina, o valor de energia livre do sistema reduz-se, favorecendo a estabilidade do embrião, mas se a razão área/volume for elevada, poderá predominar o 2º termo. Então, sendo o balanço positivo, a energia livre total do sistema aumenta, não ocorrendo a formação de novos núcleos, acabando os embriões por se dissolverem.

De um modo geral, as teorias clássicas da nucleação estão de acordo relativamente à variação de ΔG , considerando como pré-requisito que ΔG assuma um valor negativo para que seja possível o crescimento e desenvolvimento de embriões.

Através da Equação (1.1) é possível determinar o raio que corresponde ao valor crítico dos núcleos r^* . Partículas com raio menor que r^* acabarão por ser

novamente dissolvidas, reduzindo assim a energia livre. Entretanto, partículas com raio maior que r^* reduzirão a sua energia através do crescimento. Partículas sub-críticas ($r < r^*$) são denominadas de embriões, enquanto que no caso oposto ($r > r^*$), são denominadas núcleos.

Kingery, em 1975⁵⁸, desprezando ΔG_E , estabeleceu uma relação teórica para a determinação do raio crítico dos núcleos, r^* , considerando $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G}{\partial r} &= \Delta G_v \cdot 4\pi (r^*)^2 + \gamma \cdot 8\pi r^* = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow \Delta G_v r^* + 2\gamma &= 0 \Rightarrow r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Substituindo valor de r^* na Equação (1.1), obtém-se o valor da energia do sistema necessário para a formação de núcleos detentores de um raio crítico:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (1.3)$$

A Figura 1.5 ilustra a variação da energia livre de nucleação em função do raio, r , dos núcleos formados.

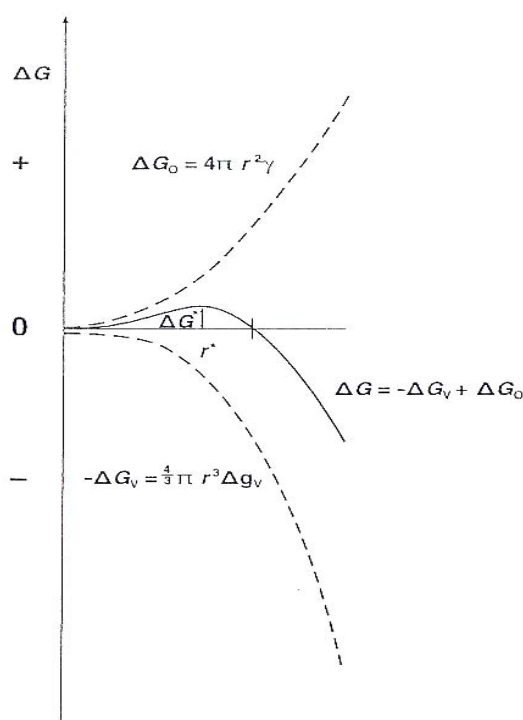


Figura 1.5 - Variação da energia de nucleação em função do raio dos núcleos⁵⁰.

Como o valor de γ possui uma menor dependência térmica que o ΔG_v , a variação de ΔG em função da temperatura depende principalmente da variação de ΔG_v , a qual é directamente proporcional ao grau arrefecimento, $T_L - T$, do vidro fundido:

$$\Delta G_v = \frac{T_L - T}{T_L} L \quad (1.4)$$

Sendo T_L a temperatura *liquidus*; T a temperatura de nucleação considerada e L o calor proveniente da fusão da fase cristalina por unidade de volume. Quanto menor for a taxa de arrefecimento menor será o valor de ΔG_v , e maior será o ΔG^* necessário para a formação de núcleos, que de acordo com a Equação (1.3) é inversamente proporcional ao quadrado do grau de arrefecimento. No caso limite em que T toma o valor da temperatura *liquidus* a energia livre máxima, ΔG^* , e o raio crítico, r^* , tomariam um valor infinito.

O processo de nucleação não é apenas um processo termodinâmico, mas também um processo cinético. A velocidade de nucleação, v_n , (número de núcleos

formados por unidade de volume e tempo) depende da probabilidade de um grupo de moléculas conseguir formar um núcleo estável e da energia de activação necessária para a difusão de matéria através do fundido, sendo esta matéria a responsável pelo desenvolvimento do núcleo. A velocidade de nucleação, v_n , pode ser expressa por:

$$v_n = A \exp\left(\frac{-\Delta G^* + E_D}{RT}\right) \quad (1.5)$$

onde A é um factor que indica a probabilidade de, num dado ponto, se encontrarem átomos (moléculas) suficientes para a constituição de núcleos, R é a constante de Boltzman, T é a temperatura e E_D é a energia de difusão das moléculas através da interface. A nucleação ocorre quando se ultrapassam as barreiras energéticas, termodinâmica e cinética, ΔG^* e E_D , respectivamente. A variação da temperatura é um factor muito importante na velocidade de nucleação, uma vez que um aumento da temperatura, origina um aumento da variação máxima de energia livre para a formação dos núcleos, reduzindo-se desta forma a taxa de nucleação enquanto que para baixas temperaturas o processo de difusão se torna muito lento^{50,52,54}.

1.4.3 Nucleação heterogénea

Quando na fase fundida existem partículas estranhas à fase nucleante, o trabalho necessário para a formação dos núcleos sofre uma alteração significativa. A presença de superfícies devidas a impurezas reduz a energia interfacial, tornando o valor da energia livre associado à nucleação heterogénea menor do que o da nucleação homogénea. A influência da fase heterogénea é determinada por um ângulo de contacto, θ , definido pela razão entre tensões superficiais das diferentes fases, e cuja relação é dada pela Equação (1.6):

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{IF} - \sigma_{IC}}{\sigma_{CF}} \quad (1.6)$$

onde σ_{IF} é a tensão superficial entre a impureza e o fundido, σ_{IC} é a tensão superficial entre a impureza e a fase cristalina primária, e σ_{CF} é a tensão superficial entre a fase cristalina primária e o fundido. A variação máxima da energia livre da nucleação heterogénea pode ser descrita em função da energia livre necessária para que se verifique nucleação homogénea, mediante um factor de proporcionalidade, Equação (1.7):

$$\Delta G^*_{(Het.)} = \Delta G^*_{(Hom.)} \cdot f(\theta) \quad (1.7)$$

$$\text{sendo, } f(\theta) = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}$$

Efectuando-se o cálculo de $f(\theta)$ para $0^\circ < \theta < 180^\circ$ obtém-se $0 < f(\theta) < 1$, o que significa que a nucleação heterogénea é mais efectiva do que a homogénea^{50,52}.

1.4.4 Crescimento dos cristais

Os núcleos de tamanho crítico, formados no vidro por um dos processos anteriormente descritos, podem continuar a crescer através da sucessiva deposição de material, dando por fim, origem aos cristais. Este processo depende, em grande parte, do tipo de nucleação e das formas de transporte da matéria^{50,52}.

A temperaturas elevadas o crescimento é menor, sendo consequência da dificuldade de dissipação do calor proveniente da cristalização. A temperaturas mais reduzidas, a viscosidade do fundido aumenta, dificultando a difusão dos elementos constituintes dos cristais, podendo mesmo bloquear todo o processo. Deste modo, quando se tem como objectivo a produção de vitro-cerâmicos, a viscosidade dos fundidos deve ser inferior a 10^{11} Pa.s, permitindo o escoamento da fase líquida e evitando também o aparecimento de tensões residuais causadas pelo diferencial de cristalização, prevenindo-se o aparecimento de fracturas e deformações⁴⁸.

A velocidade de crescimento dos cristais, v_c , pode ser definida como o número de constituintes depositados no núcleo por unidade de tempo e de superfície:

$$v_c = a.A \left[\exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \right] \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \right] \quad (1.8)$$

onde a representa o crescimento linear do cristal; A um factor de frequência; E_D , a energia de activação da difusão; R , a constante de Boltzman, e $\Delta G = \frac{T_L - T}{T_L} L$, sendo $T_L - T$ o grau de arrefecimento, T_L , a temperatura *líquidus* e L o calor latente da fusão. Considerando o caso simples do crescimento de cristais apenas necessitar da difusão de um único elemento químico para o seu crescimento, o coeficiente de difusão desse elemento pode ser expresso da seguinte forma:

$$D = a^2 . A \left[\exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \right] \quad (1.9)$$

Obtendo-se

$$v_c = \frac{D}{a} \left[1 - \exp\left(-\frac{T_L - T}{RT_L T} L\right) \right] \quad (1.10)$$

Os valores máximos da velocidade de nucleação, v_n , e de crescimento, v_c , verificam-se a diferentes temperaturas. De um modo geral, o valor da temperatura associado à velocidade máxima de nucleação é menor do que o valor da temperatura correspondente ao máximo da velocidade de cristalização⁵².

Tammann⁵⁹ e Blau⁶⁰, baseados nos seus estudos, provaram que a formação de cristais depende dos seguintes parâmetros: (a) número de núcleos formados, (b) taxa de crescimento dos cristais e por fim, (c), da viscosidade do vidro. Se os fenómenos a e b forem activados em intervalos de temperatura semelhantes apenas um dos dois será possível de controlar.

A sobreposição dos picos correspondentes à nucleação e à cristalização, A e B, pode ser controlada através do tipo de tratamento térmico utilizado. Usualmente a realização de dois patamares, como apresentado na Figura 1.7, induz um maior

intervalo de temperaturas entre os pontos A e B, representados na Figura 1.6, permitindo estudar a cinética dos fenómenos isoladamente.

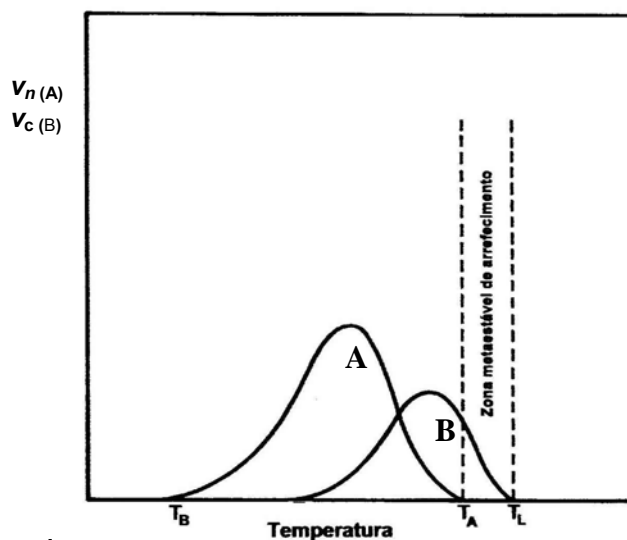


Figura 1.6 - Variação da velocidade de nucleação e crescimento dos cristais em função da temperatura do fundido⁵².

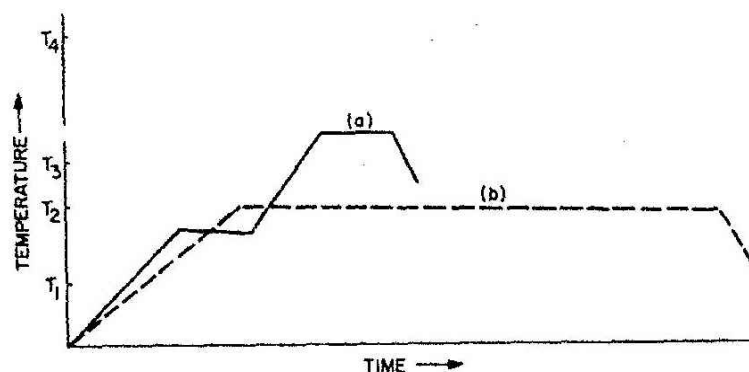


Figura 1.7 - Tratamento térmico para controlo da cristalização, (a) dois patamares, (b) isotérmico⁵⁴.

Por outro lado a difusão é inversamente proporcional à viscosidade:

$$D \approx \exp\left[\frac{-E_D}{kT}\right] \approx \frac{1}{\eta} \quad (1.11)$$

De acordo com as Equações (1.10) e (1.11), será de fácil compreensão que a velocidade de cristalização diminua com o aumento da viscosidade^{50,52,54}.

1.4.5 Cinética da cristalização

O modelo cinético desenvolvido por Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov descreve como a extensão da transformação de fase de um dado material ocorre em função do tempo e da temperatura. Este modelo cinético pode ser estudado a partir de transformações de fase isotérmicas e não isotérmicas. Os parâmetros cinéticos associados à transformação de fases podem ser determinados através da análise físico-química das constantes presentes nos modelos matemáticos desenvolvidos.

Entre os diversos métodos de análises cinéticas de processos de transformação de fases não isotérmicos podem-se citar: Kissinger, Ozawa e Ligeró⁶¹.

Os métodos não isotérmicos geralmente recorrem aos dados das curvas de ATD, obtidas a diferentes taxas de aquecimento, com o objectivo de determinar a energia de activação necessária para que o crescimento de cristais ocorra.

1.4.5.1 Determinação da energia de activação de Kissinger através da realização de tratamentos isotérmicos

A equação de Kissinger é um dos modelos mais utilizados para determinar a energia de activação da cristalização:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_c^2}\right) = -\frac{E_{ck}}{RT_c} + \text{const} \quad (1.12)$$

onde β é taxa de aquecimento da curva de ATD, T_c a temperatura de cristalização, E_{ck} é a energia de activação de Kissinger para a cristalização e R a constante dos gases perfeitos.

De uma forma geral a cinética da cristalização de vidros é estudada recorrendo métodos baseados na equação de Avrami, a qual assume condições de tratamento isotérmico⁶²:

$$X = 1 - \exp\left[-(kt)^n\right] \quad (1.13)$$

onde X é o volume da fracção cristalizada isotérmicamente num período de tempo t , k uma constante associada à velocidade de aquecimento e n é definido como o expoente de Avrami.

A constante associada à velocidade de aquecimento, k , é obtida através da relação de Arrhenius:

$$k = v \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.14)$$

onde v é um factor de frequência, Q a energia de activação, R a constante dos perfeitos e T a temperatura.

Assumindo uma taxa de aquecimento constante, β , e relacionando as Equações (1.13) e (1.14) é possível formular uma equação através da qual se determina o

expoente de tempo de Avrami, n , para situações em que se usam métodos não isotérmicos, também conhecida como equação de Johnson - Mehl - Avrami^{62,63}:

$$\ln[-\ln(1-X)] = -n \ln \beta + \text{const} \quad (1.15)$$

onde X corresponde à fracção de vidro cristalizado a uma determinada temperatura. Na determinação da fracção X é razoável considerar que a entalpia do processo de cristalização é directamente proporcional à área do pico da reacção exotérmica na curva de ATD, e que o volume da fracção cristalizada é directamente proporcional à entalpia. Desta forma, a fracção volúmica cristalizada a uma determinada temperatura pode ser descrita como:

$$X = \frac{A_T}{A} \quad (1.16)$$

onde A_T é a área do pico da curva de ATD até à temperatura T e A é a área total do pico da curva de ATD⁶¹.

Traçando o gráfico da função $\ln [1-\ln(1-X)]$ vs. $\ln \beta$ (Equação 1.15) para uma determinada temperatura, o declive desta linearização corresponde ao expoente de tempo de Avrami, n .

1.4.5.2 Determinação da energia de activação através da realização de tratamentos não isotérmicos

Matusita e Sakka^{64,32} consideraram que o modelo de Kissinger era válido apenas para condições de tratamento isotérmico, isto é, quando o crescimento de cristais ocorre num número fixo de núcleos. Os autores anteriores modificaram a Equação 1.12 com o objectivo de a nova equação contemplar situações onde poderá ocorrer nucleação e crescimento de cristais simultaneamente, sob condições de tratamento não isotérmico.

$$\ln\left(\beta^n / T_c^2\right) = -mE_g / RT_c + const \quad (1.17)$$

Onde E_g é a energia de activação para a cristalização e m representa a dimensionalidade da fase cristalina e n o índice de Avrami, determinado através da Equação 1.15, relacionado com m da seguinte forma: $n=m+1$ ⁶².

Se os núcleos forem formados antes da análise de ATD o n encontra-se relacionado com m através de uma igualdade; $n=m$. Se a anterior suposição não se verificar assume-se a relação $m=n-1$ para os casos nos quais poderá ocorrer nucleação simultaneamente com a cristalização.

A dimensionalidade dos cristais formados é caracterizada assumindo que quando $m=3$ será cristalização volúmica; $m=2$ a cristalização bidimensional e $m=1$ a cristalização superficial (unidimensional). Nas situações em que o mecanismo de cristalização superficial é dominante pode-se considerar que $n=m=1$, independentemente dos núcleos terem sido formados anteriormente ou no decorrer da análise térmica^{29,32,62}.

O parâmetro de Avrami poderá ser também avaliado usando um outro método desenvolvido por Augis e Bennet, aplicável a análise térmicas não isotérmicas.

$$n^{AB} = \frac{2.5RT_c^2}{\Delta\tau_{FWHM} E_g} \quad (1.18)$$

Onde $\Delta\tau_{FWHM}$ é a largura do pico exotérmico a metade da intensidade máxima e E_g é a energia de activação calculada para o crescimento de cristais⁶².

1.5 Propriedades eléctricas dos vitro-cerâmicos

Como referido na secção 1.2.3, a indústria electrónica e microelectrónica tem vindo a recorrer ao uso de vitro-cerâmicos uma vez que estes apresentam a possibilidade de otimizar determinadas propriedades eléctricas fundamentais ao bom desempenho dos circuitos eléctricos. Do ponto de vista eléctrico os vitro-cerâmicos são, na sua maioria, classificado como isolador.

À semelhança do que acontece nos vidros, a condução nos vitro-cerâmicos é predominantemente iónica, sendo que no presente caso a complexa microestrutura dificulta o entendimento dos fenómenos. Nos vitro-cerâmicos um ião poderá encontrar vários ambientes estruturais ao contrário do que acontece nos vidros de igual composição que apenas apresentam fase vítrea.

Na realidade, as propriedades dieléctricas dos vitro-cerâmicos variam conforme as composições. Como exemplo pode-se citar o aumento das perdas dieléctricas induzido pela mobilidade de iões alcalinos e de iões modificadores. Em geral as perdas dieléctricas de um vitro-cerâmico são inferiores às perdas associadas a um vidro com a mesma composição, pois os iões alcalinos possuem menores mobilidades na rede cristalina.

Na secção seguinte serão introduzidos alguns conceitos teóricos relativos às propriedades eléctricas dos materiais, em especial dos materiais dieléctricos^{50,54}

,65

1.5.1 Condutividade e propriedades dieléctricas: conceitos gerais

A condutividade é uma propriedade fundamental na caracterização de um material do ponto de vista eléctrico. Com base no valor desta propriedade o material pode ser classificado como isolante, semicondutor, condutor ou supercondutor.

A condução eléctrica consiste no movimento de cargas através do material quando submetido a um campo eléctrico ou a um gradiente de temperatura. A

corrente eléctrica, i , é definida como a quantidade de carga, dQ , que flui através da superfície A no intervalo de tempo dt , isto é:

$$i = \frac{dQ}{dt} = nqvA \quad (1.19)$$

onde n é a quantidade de portadores de carga por unidade de volume, q a carga transportada por cada portador e v a velocidade média das cargas. A unidade internacional de corrente é o ampere; $1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$.

A densidade de corrente, J , ou seja a corrente por unidade de superfície resulta então na seguinte expressão:

$$J = \frac{i}{A} = nqv \quad (1.20)$$

Assume-se que sobre a acção de um campo eléctrico, E , a velocidade média proporcional ao campo eléctrico é calculada da seguinte forma:

$$v = \mu E \quad (1.21)$$

onde μ (m^2/Vsec) é a mobilidade média dos portadores de carga. Da Equação (1.20) resulta:

$$i = nq\mu EA \quad (1.22)$$

e analogamente para (1.22)

$$J = nq\mu E \quad (1.23)$$

A condutividade eléctrica, σ , é definida pela relação:

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (1.24)$$

O inverso da condutividade eléctrica representa a resistividade eléctrica do material, ρ . Das relações (1.23) e (1.24) resulta que:

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{qn\mu E}{E} = qn\mu \quad (1.25)$$

De um modo geral assumindo mais que um tipo de portadores de carga a Equação (1.25) toma a forma de:

$$\sigma = \sum q_i n_i \mu_i \quad (1.26)$$

O número e a mobilidade dos portadores de carga dependem do tipo de material e dos parâmetros experimentais tais como a tensão aplicada, a temperatura e outras condições ambientais^{66,67}.

1.5.2 Condução por saltos – “hopping”

Nos vitro-cerâmicos, os processos de condução são fundamentalmente devidos à condução por saltos ou condução por efeito de *tunneling*, quando um portador salta a barreira energética, como esquematizado na Figura 1.8. O tipo de condução é, assim, não só função da dimensão e inclinação da barreira, como também da energia disponível para a excitação do portador.

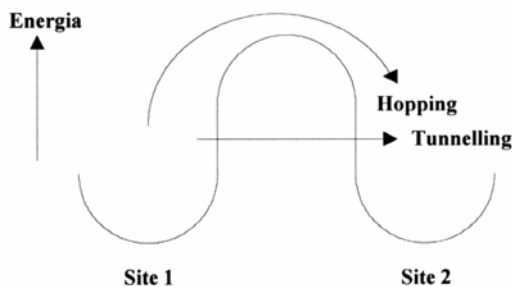


Figura 1.8- Transferência electrónica através de estados adjacentes separados por uma barreira de potencial⁶⁸.

A equação que descreve probabilidade de *hopping* entre dois estados é:

$$pn \propto \exp(-\Delta W) \exp(-\gamma a) \quad (1.27)$$

onde ΔW representa a diferença de energia entre os estados (inicial e final), γ descreve o decaimento exponencial da função de onda em função da distância média entre os estados⁶⁸.

1.5.3 Polarização da matéria

Quando se aplica um campo eléctrico constante a um dieléctrico este provoca no material o aparecimento de carga eléctrica de sinal oposto relativamente ao sinal dos eléctrodos. Este fenómeno é definido como polarização, devendo-se esta à orientação dos sistemas polares presentes no interior do material. Se o campo eléctrico variar sinusoidalmente no tempo, o processo de polarização irá ser repetido periodicamente com a mesma frequência do campo aplicado dando origem a perdas de energia.

O comportamento da matéria é descrito pela equação:

$$D = \varepsilon E \quad (1.28)$$

onde D é o vector de densidade de deslocamento eléctrico ou indução eléctrica, $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ é a permitividade do material, sendo ε_r a permitividade relativa e ε_0 a permitividade relativa do vazio, $\varepsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{F/m}$ ⁶⁹.

Para descrever o fenómeno do ponto de vista macroscópico são apenas necessários os vectores E e D . Do ponto de vista microscópico é oportuno introduzir o vector de polarização, P , tendo este a função de caracterizar a resposta das moléculas e átomos sob a acção quando aplicado o campo eléctrico. A equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (1.29)$$

Sabendo que:

$$P = (\varepsilon - \varepsilon_0)E \quad (1.30)$$

Um condensador sem dieléctrico terá uma capacidade de $C_0 = Q_0/V$, onde V representa a tensão e Q_0 a carga. Colocando um dieléctrico com permitividade ε no interior do condensador, a capacidade aumenta, passando de C_0 a C . Sabendo que a capacidade é proporcional à constante dieléctrica¹, deduz-se que $\varepsilon > \varepsilon_0$. O vector de deslocamento eléctrico assume o valor de $D = \varepsilon E > D_0$ (em campo eléctrico constante); então pelo teorema de Gauss² $Q > Q_0$.

Se ao condensador for aplicada uma tensão sinusoidal, a corrente absorvida vem adiantada em relação ao campo eléctrico cerca de $(\pi/2 - \delta)$, no caso do dieléctrico ser o vácuo. Esta diferença angular é devida em grande parte às perdas do dieléctrico, o ângulo δ é definido como ângulo de perda.

Para representar o fenómeno é necessária a introdução da constante dieléctrica relativa complexa:

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1.31)$$

em que ε' é a constante dieléctrica relativa e ε'' o coeficiente da parte imaginária, factor de perda do material. Entre ε' e ε'' é válida a relação $\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta$, onde $\tan \delta$ é o factor de dissipação.

Os processos dissipativos observados nos materiais quando submetidos à acção do campo eléctrico são devidos a movimentos microscópicos causados nas cargas eléctricas dos grãos constituintes do material em causa. Estes movimentos, ilustrados na Figura 1.9, são denominados por processos de polarização.

Para frequências próximas da radiação infravermelha estão apenas presentes os processos de polarização electrónica e iónica, estando a constante dieléctrica ε'

¹ Num condensador de placas planas com campo eléctrico uniforme: $C = \varepsilon S/d$.

² Com base no teorema de Gauss: $\oint_S \vec{D} \cdot \hat{n} dS = \int_\tau \text{div} \vec{D} d\tau$; sendo $\text{div} \vec{D} = \rho$, resulta $\oint_S \vec{D} \cdot \hat{n} dS = \int_\tau \rho d\tau = Q$.

relacionada com o índice de refração mediante a conhecida equação de Maxwell^{70,71}:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_{\infty} = n^2 \quad (1.32)$$

onde ε'_{∞} é a constante dielétrica a alta frequência.

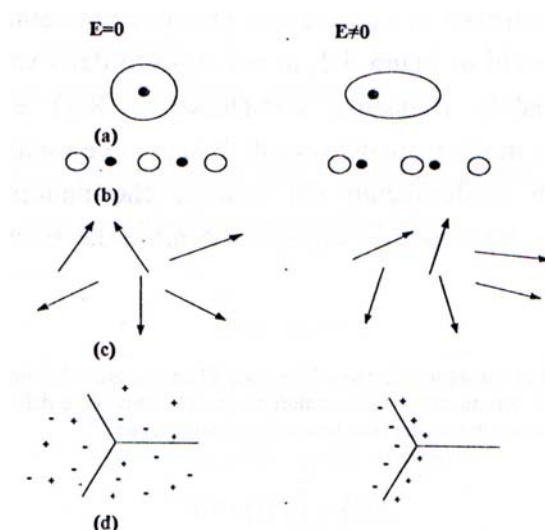


Figura 1.9 - Processos de polarização: a) polarização electrónica, b) polarização atómica, c) polarização dipolar, d) polarização interfacial⁷⁰.

1.5.4 Rigidez dielétrica

Se o valor do campo eléctrico aplicado ao isolante supera um valor limite característico do dielétrico, denominado rigidez dielétrica (*RD*), irá ocorrer a perda de propriedades por parte do isolante, sendo verificada uma descarga destrutiva que leva à perfuração do isolante com consequentes perdas nos sistemas eléctricos. Será assim de fácil compreensão a necessidade de um isolante possuir uma elevada rigidez dielétrica^{71,72,73}.

A rigidez dielétrica é uma grandeza difícil de determinar uma vez que o seu valor é influenciado por vários factores, extrínsecos e intrínsecos. De uma forma geral os factores extrínsecos são definidos como sendo: geometria dos eléctrodos, a velocidade de crescimento da tensão (rampa de tensão aplicada ex.: 10kV/30s), dimensão das amostras e factores ambientais.

No caso dos factores intrínsecos a rigidez dieléctrica dos cerâmicos e vitro-cerâmicos, poderá ser afectada por vários factores, entre os quais destacam-se: dimensões dos poros e dos grãos, concentração e distribuição de diferentes fases, tipo e concentração de impurezas e defeitos cristalográficos. Como se pode observar na Figura 1.10 a microestrutura assume um papel fundamental nas propriedades dieléctricas dos cerâmicos e vitro-cerâmicos, pois a ruptura eléctrica será mais fácil na presença de defeitos que originem aumentos locais do campo eléctrico, que por sua vez resultem num aquecimento local por efeito de Joule. Este aquecimento local conduz ao desenvolvimento de gradientes térmicos entre as zonas livres de defeitos e as zonas com defeitos que, por sua vez, induzem o aparecimento de microfissuras as quais terão início nos defeitos.

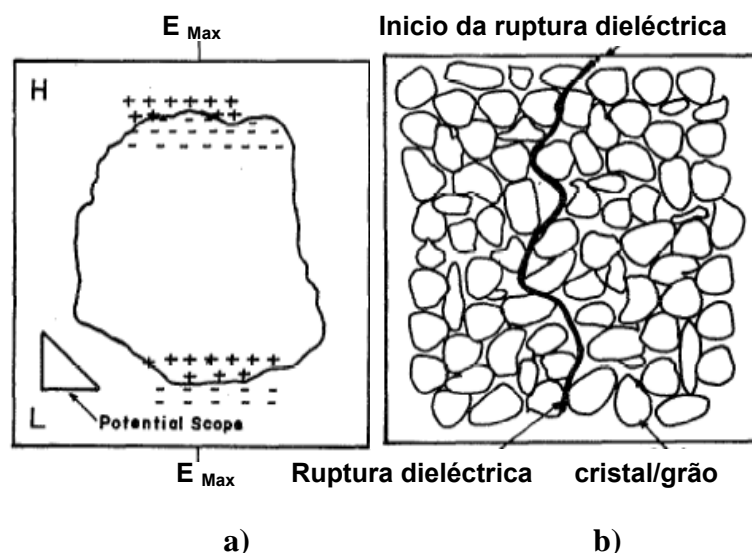


Figura 1.10 - Diagrama esquemático a) gradiente de campo eléctrico na vizinhança de um poro; b) propagação da ruptura dieléctrica através do microestrutura⁷⁴.

Nos cerâmicos e vitro-cerâmicos, a magnitude da tensão mecânica induzida pelo gradientes locais de campo eléctrico é estimada em cerca de 2,36 a 3,32 KN/m. Tendo em conta a anterior discussão pode-se assim afirmar que a iniciação da ruptura dieléctrica poderá ser de várias naturezas: eléctrica (electrões emitidos pelo campo); termo-mecânica (produção de tensões devido ao aparecimento de campos eléctricos locais); e térmica (efeito de Joule)⁷⁴.

O instante da descarga é um fenómeno aleatório, pelo que os resultados das provas de rigidez dieléctrica são então sempre afectados por uma certa dispersão estatística, sendo necessário recorrer a uma análise estatística.

Embora os mecanismos de rotura dieléctrica sejam variados e complexos, podem enumerar-se alguns dos factores e a sua influência na tensão de ruptura nomeadamente:

- os materiais dieléctricos suportam maiores tensões se estas forem aplicadas em tempos curtos;
- a ruptura ocorre a tensões menores quando a temperatura de utilização do dieléctrico aumenta. A condução aumenta com a temperatura;
- o aumento da frequência provoca a redução da tensão de ruptura, o que será razoável uma vez que a perda dieléctrica aumenta com a temperatura^{70,71}.

1.6 Classificação das composições vitro-cerâmicas

A classificação dos vitro-cerâmicos é feita segundo a composição química em volume ou mais particularmente segundo a composição da fase cristalina predominante.

Abordando as composições vitro-cerâmicas de uma forma simplista, elas podem ser classificadas em três grandes grupos: silicatos, fosfatos e óxidos. Os silicatos podem ser ainda divididos em aluminosilicatos, silicatos simples e fluorosilicatos.

As estruturas dos silicatos restringem-se ao silício tetracoordenado, excepto em fases estáveis sob elevadas pressões, as quais são bastante raras. As estruturas complexas dos silicatos são frequentemente fáceis de compreender se a unidade SiO_4 for descrita por um tetraedro, com o átomo de silício no centro e os átomos de oxigénio nos vértices. Em geral esses tetraedros podem partilhar vértices, arestas ou faces, sendo menos comuns os dois últimos casos. Cada átomo de oxigénio partilhado contribui com um electrão em cada ligação ao silício. No caso de ser um átomo de oxigénio a finalizar uma estrutura, não existindo partilha deste átomo, irá então observar-se o aparecimento de uma carga negativa na unidade ⁷⁵. Desta forma, a estrutura do ortosilicato é descrito como $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

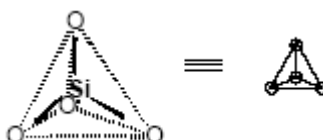


Figura 1.11 - Anião ortosilicato, $[\text{SiO}_4]^{4-}$, é assim representado quando tem uma carga (-4)
76

O presente trabalho dedicou-se ao estudo de composições pertencentes ao sistema anortite-diopside-apatite. A diopside e a anortite pertencem ao grupo dos silicatos cristalinos, que por sua vez poderá ser dividido em seis grupos, de acordo com o grau de polimerização da estrutura tetraédrica do silício^{76,77}:

a) Ortosilicatos:

1. Nesossilicatos (tetraedros de SiO_4 isolados, ex: fosferite), Figura 1.11;
2. Sorossilicatos (pares de tetraedros de Si_2O_7 , ex: akermanite), Figura 1.12a;

b) Silicatos em anel – Ciclossilicatos (anéis formados por seis membros de $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{-12}$ ou de $(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})^{-13}$, ex: cordierite) Figura 1.12 b;

c) Silicatos em cadeia – Inossilicatos (os tetraedros partilham dois átomos de oxigénio nos vértices com outro tetraedro, sendo essa partilha efectuada por estruturas simples (SiO_3^-) , duplas $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^-)$ ou múltiplas, ex. diopside), Figura 1.12 c;

d) Silicatos em folha – Filossilicatos (estruturas planares, micas e caulinos, partilha de três átomos de oxigénio, compostas por camadas hexagonais de $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{-4}$, $(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})^{-5}$ ou $(\text{Si}_2\text{O}_2)^{-6}$, ex: muscovite), Figura 1.12 e);

e) Silicatos com estrutura tridimensional – Tectosilicatos (estrutura 3D de silicatos, sílica e feldspatos, com as formulas fórmulas SiO_2 , $(\text{AlSi}_3\text{O}_8)^{-1}$, $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)^{-2}$, ex. anortite), Figura 1.12 f).

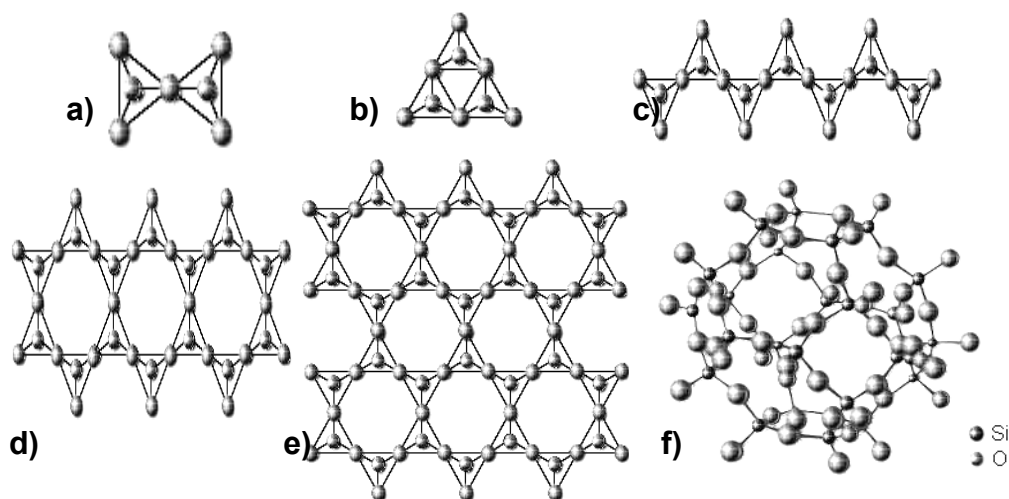


Figura 1.12 - Representação espacial de alguns silicatos cristalinos: a) sorossilicatos, b) ciclossilicatos, c) inossilicato, d) silicatos de ligações duplas, e) filossilicatos f) tectosilicatos⁷⁷.

1.6.1.1 Anortite – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

A Anortite (An), silicato de alumínio cálcio, pertencente ao grupo das plagioclases. Possui uma estrutura totalmente ordenada na qual um igual número de átomos Si e Al se alternam com regularidade, sendo a densidade deste mineral cerca de $2,76 \text{ g/cm}^3$. Este ordenamento induz uma duplicação da dimensão c , para além de que, consoante a localização dos átomos de Si e Al, a célula unitária poderá apresentar simetria monoclinica ou cúbica de corpo centrado. No entanto a presença de iões Ca introduzem uma distorção da rede tridimensional conduzindo a uma célula unitária com simetria triclinica.

1.6.1.2 Diopside – $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$

A Diopside (Di), silicato de magnésio e cálcio, pertence ao grupo das piroxenas, possuindo uma célula unitária monoclinica. A densidade da diopside é cerca de $3,22 \text{ g/cm}^3$. Geralmente os cristais da diopside apresentam uma forma prismática de secção quadrangular e ortogonal, sendo frequente apresentarem-se sob a forma de agregados granulares.

1.6.1.3 Apatite – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{CLCI})$

A Apatite (Ap), fosfato de cálcio, pertence ao grupo dos fosfatos. Neste mineral, cada átomo de flúor encontra-se rodeado por outros três de cálcio num mesmo nível, além das colunas Ca – O estarem ligadas entre si por grupos PO_4 , formando desta forma uma célula unitária hexagonal. As diferentes dimensões dos aniões monovalentes produzem uma variação dos parâmetros de rede, a qual origina uma série isomórfica de apatites (Fluroapatite, Cloroapatite, Hidroxiapatite e Carbonatoapatite), pelo que os valores de densidade da série isomórfica variam entre 3,1 a $3,35 \text{ g/cm}^3$ ⁷⁸.

1.6.2 Caracterização do sistema Anortite – Diopside – Apatite

O sistema An-Di-Ap é caracterizado por um eutético à temperatura $1255 \pm 3^\circ\text{C}$, que corresponde a uma composição contendo 46,5 wt.% de Di + 17,8 wt.% Ap + 35,7 wt.% de An e uma longa zona onde se verifica a existência de dois fundidos imiscíveis, L_1 e L_2 , Figura 1.13^{79,80}.

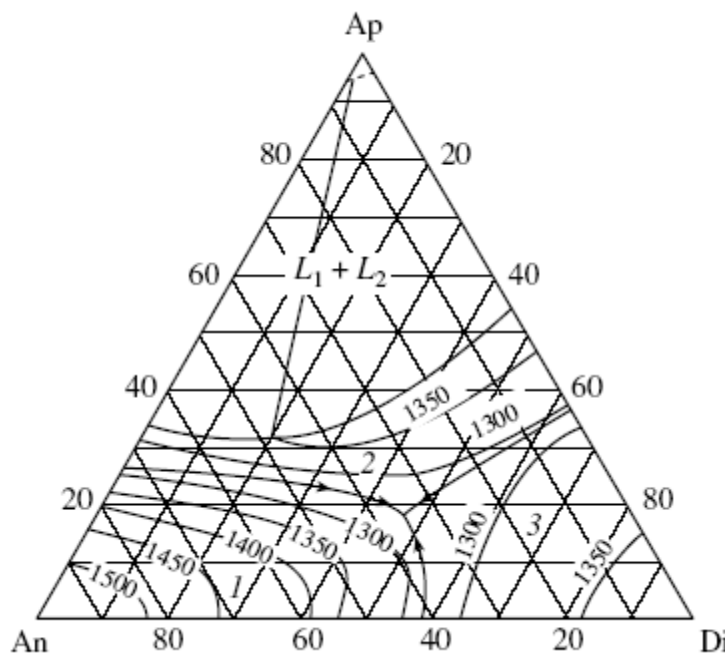


Figura 1.13- Diagrama de fases ternário do sistema An-Di-Ap. Campos de cristalização: (1) anortite, (2) apatite e (3) diopside⁸⁰.

A linha que limita a região onde se verifica separação de fases à temperatura *liquidus* é descrita pela seguinte equação:

$$Ap = 54.8 - 41.75K_1 + 24.45K_1^2 \quad (1.33)$$

sendo K_1 calculado através da seguinte relação,

$$K_1 = \frac{An}{(An + Dn)} \quad (1.34)$$

onde An e Di correspondem às percentagens ponderais da anortite e da diopsite, respectivamente. Apesar da linha anteriormente definida se encontrar aproximadamente na horizontal, a superfície *liquidus* nos limites da região da separação de fases do sistema An-Di-Ap têm um declive através dos sistema binário Anortite – Apatite que pode ser descrito através de uma equação de primeira ordem:

$$T_r = 1396 - 70 K_1 \quad (1.35)$$

onde T_r é a temperatura à qual se observa fusão completa do fundido, em °C. Fora dos limites desta região a temperatura da superfície *liquidus* é descrita através das três equações seguintes.

No interior da região de cristalização da apatite⁸⁰:

$$T_{Ap} = 1405 + 2,979Di + 5,675An - 0,0766Di^2 - 0,102An^2 - 0,113Di \times An \quad (1.36)$$

No interior da região de cristalização da diopsite:

$$T_{Di} = 1390 + 1,82An - 2,871Ap - 0,02711An^2 - 0,00847Ap^2 + 0,02578An \times Ap \quad (1.37)$$

No interior da região de cristalização da anortite:

$$T_{An} = 1550 + 2,618Di - 0,98Ap - 0,0361Di^2 - 0,0363Ap^2 - 0,051Di \times Ap \quad (1.38)$$

Capítulo 2

2 Procedimento experimental

No presente capítulo são descritas as composições elaboradas e os métodos de preparação usados na obtenção e sinterização dos pós vitro-cerâmicos, por último são também descritos de forma sucinta as técnicas usadas no decorrer do estudo.

2.1 Formulação das composições testadas

Como foi anteriormente referido (secção 1.6.2), este trabalho dedicou-se ao estudo de composições retiradas do sistema An-Di-Ap. Como aditivos de sinterização/agentes de nucleação foram usados: P_2O_5 , CaF_2 , B_2O_3 e TiO_2 . As composições vítreas foram retiradas do corte transversal do sistema ternário em estudo correspondente a um teor constante de 4.8 wt.% de apatite. As proporções dos minerais e as correspondentes composições químicas das cargas a usar estão indicadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Composições estudadas.

	Quantidade (wt. %)									
	Apatite	Anortite	Diopside							
	Ca ₅ [PO ₄]F	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	CaMgSi ₂ O ₆	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	CaF ₂
*I	4,80	85,70	9,50	42,29	31,41	22,14	1,77	2,02	--	0,37
*II	4,80	76,20	19,0	43,45	27,93	22,69	3,54	2,02	--	0,37
*III	4,80	66,60	28,60	44,64	24,41	23,24	5,32	2,02	--	0,37
*IV	4,80	57,10	38,10	45,81	20,93	23,78	7,09	2,02	--	0,37
*V	4,80	47,60	47,60	46,97	17,45	24,33	8,86	2,02	--	0,37
VI	4,80	42,80	52,40	47,57	15,69	24,60	9,75	2,02	--	0,37
**VI-TiO₂	4,80	42,80	52,40	47,57	15,69	24,60	9,75	--	2,02	0,37
***VI- 2%-TiO₂	4,80	42,80	52,40	47,57	15,69	24,60	9,75	2,02	2,00	0,37
***VI-4%-TiO₂	4,80	42,80	52,40	47,57	15,69	24,60	9,75	2,02	4,00	0,37
***VI-8%-TiO₂	4,80	42,80	52,40	47,57	15,69	24,60	9,75	2,02	8,00	0,37

*Às composições I, II, III, IV e V adicionou-se B₂O₃ em quantidades de 5, 4, 3, 2, e 1 wt%, respectivamente. **Substituição total da quantidade P₂O₅ por TiO₂ na composição VI.*** Adição de várias quantidades de TiO₂ (2, 4 e 8 wt.%) à composição VI.

A obtenção dos vidros a estudar foi feita através da mistura de reagentes químicos com um grau de pureza “*reagent grade*”, tais como SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃, MgCO₃, H₂BO₃, CaF₂ e NH₄H₂PO₄. As condições de preparação estão indicadas na Tabela 2.2. Para a obtenção das fritas, os vidros fundidos foram vertidos para água fria (T≈25°C).

Tabela 2.2 - Temperaturas/tempo de fusão.

Composição	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura/tempo (°C/h)	1580/1.5	1550/1.5	1500/1.5	1450/1.5	1420/1.5	1400/1.5

As restantes composições contendo TiO₂ foram fundidas a 1420°C durante 1,5 horas.

2.2 Preparação das formulações do material dieléctrico vitro-cerâmico

Com o objectivo de otimizar as propriedades finais das composições, as fritas da composição VI foram submetidas a diferentes meios de moagem, nomeadamente etanol, água e a seco, por um período de 280 min. Com a análise dos resultados deste estudo foi então possível determinar o meio de moagem mais indicado para as composições em estudo.

A preparação das formulações do material dieléctrico vitro-cerâmico, seguiu o seguinte procedimento:

1. Pesagem dos reagentes;
2. Homogeneização da mistura, realizada num moinho rápido ($t=30$ min.);
3. Calcinação das composições ($T=850^{\circ}\text{C}$ e $t=60$ min.);
4. Fusão da composição em cadinho de platina ($T=1420$ a 1590°C ; $t=60$ min.);
5. Obtenção da frita através do vazamento do fundido em água ($T\approx 25^{\circ}\text{C}$);
6. Moagem da frita em etanol:
 - i. durante 40 min. - $\varnothing \approx 10\ \mu\text{m}$
 - ii. durante 280 min.- $\varnothing \approx 2\ \mu\text{m}$
7. Evaporação do meio de moagem ($T=80^{\circ}\text{C}$ e $t=24\text{h}$);
8. Desaglomerarão dos pós;
9. Prensagem uniaxial a 80 MPa durante 1 min;
10. Sinterização dos provetes a diferentes temperaturas (800, 825, 850, 900 e 950°C) durante 60 minutos, com uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}/\text{min}$.
11. Caracterização do material dieléctrico vitro-cerâmico.

Como é possível observar no ponto 6, foram utilizados dois tempos de moagem diferentes para todas as composições, para os quais se obtiveram dois valores de tamanho médio inicial de partícula dos pós de vidro, nomeadamente $2\ \mu\text{m}$ e $10\ \mu\text{m}$. Deste modo, ao longo deste trabalho, a referência às diferentes composições será feita com base no seu tamanho médio de partícula, sendo a nomenclatura

adoptada a seguinte: I_2 a VI_2 , para as composições com tamanho médio de partícula de 2 μm , e I_{10} a VI_{10} para as composições com tamanho médio de partícula de 10 μm .

Em alguns casos as composições apenas serão citadas unicamente pela sua nomenclatura romana (ex.: VI), assumindo-se nesta situação que a citação se refere às duas granulometrias da composição VI (ex. VI_2 e VI_{10}), independentemente do tamanho médio de partícula dos pós de vidro.

2.3 Técnicas de caracterização

2.3.1 Determinação do tamanho médio de partícula da frita após moagem

A determinação da granulometria das fritas moídas em suspensão foi efectuada recorrendo ao uso de um medidor de tamanho de partícula Coulter LS230 (Coulter, Reino Unido). Nesta técnica a reprodução da distribuição do tamanho das partículas é obtida a partir da conversão de uma curva de intensidade de feixes difusos proveniente de um feixe LASER incidente sobre as partículas. Em todos os ensaios utilizaram-se suspensões diluídas da frita moída, previamente desaglomeradas por ultra-sons durante 10 minutos.

2.3.2 Análise térmica diferencial

A análise térmica diferencial (ATD) consiste no aquecimento simultâneo da amostra a analisar e de uma substância termicamente inerte (α -Al₂O₃), padrão, a uma determinada taxa de aquecimento constante, registando-se as diferenças de temperaturas entre o padrão e a amostra em estudo. No registo da curva termodiferencial, as diferenças de temperatura são representadas no eixo das ordenadas; as transformações endotérmicas são caracterizadas por curvas com concavidade voltada para cima e o caso contrário corresponde a transformações exotérmicas. A temperatura do ensaio é representada no eixo das abcissas

Recorrendo a este ensaios foi possível determinar alguns parâmetros característicos das composições, tais como: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de nucleação (T_N) e temperatura de cristalização (T_C).

No presente trabalho, os ensaios *ATD* foram realizados num aparelho Labsys Setaram TG-DTA/DSC, France (T_{max}=1600°C), a várias taxas de aquecimentos (5, 10, 15, 20 e 30°C/min.), até à temperatura máxima de 1000°C, em atmosfera de azoto seco. Através dos resultados obtidos para as várias taxas de

aquecimento foram determinados os parâmetros cinéticos associados à cristalização da composição VI_2 , VI_{10} e VI_2-TiO_2 .

2.3.3 Análise dilatométrica

A dilatometria é um método analítico fundamentado nas variações dimensionais dos materiais quando submetidos a um aquecimento progressivo até uma temperatura predefinida. As curvas dilatométricas evidenciam variações dimensionais (contração e expansão) provocadas pelas transformações de alguns constituintes, formação de produtos gasosos, transformações cristaloquímicas, sinterização e formação de fase vítrea. Através desta técnica foram determinados os valores do coeficiente de dilatação térmica, *CET*.

Os ensaios dilatométricos foram realizados num aparelho BAHR dilatometer DIL 801 L (Alemanha), a uma velocidade de aquecimento de $10^{\circ}C/min$ até à temperatura de $1000^{\circ}C$, em atmosfera de ar seco.

2.3.4 Difracção de raios X

Para a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras tratadas termicamente a várias temperaturas foi utilizada a difracção de raios X. Esta consiste na incidência de um feixe de raios X sobre um pó ou um corpo sólido do material a analisar segundo um ângulo θ , sendo que o feixe difractado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos d_{hkl} , devem satisfazer a Lei de Bragg ($\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$).

O equipamento utilizado para a difracção de raio X foi um difractómetro Rigaku Geigerflex Dimax-C Séries (Japão) usando radiação $Cu\ K\alpha$. Os difractogramas foram obtidos com uma velocidade de varrimento de $2^{\circ}\theta/min$, na gama de 2° a 80° de 2θ .

2.3.4.1 Determinação semi-quantitativa de fases

A análise semi-quantitativa estima a fracção de massa das fases previamente identificadas num difractograma de DRX. Os cálculos são realizados recorrendo a uma factor de escala e aos rácios realizados entre valores de referência tabelados e experimentais. A normalização realizada nesta quantificação assume que a somatório das fracções de massas identificadas é 100%, desta forma assume-se que não existem fases por identificar assim como também não existem fases não cristalinas. No caso de todas as fases não se encontrarem previamente identificadas, os resultados continuam a ser uma boa estimativa da relação relativa entre as massas das fases previamente identificadas^{81,82}.

2.3.5 Determinação da densidade aparente

A determinação da densidade aparente dos provetes sinterizados foi efectuada com base no princípio de Arquimedes, recorrendo à sua imersão em etilenoglicol. O procedimento adoptado foi o seguinte: o provete foi previamente pesado, m_{ar} ; o provete foi depois imerso em etilenoglicol de modo a não entrar em contacto com as paredes do recipiente; após a imersão completa do provete e de o sistema alcançar o equilíbrio, o seu peso foi novamente registado, m_{etil} .

Sabendo o valor da densidade do etilenoglicol à temperatura ambiente ($\rho_{etil}=1,118\text{g/cm}^3$) e os valores obtidos nas duas pesagens anteriores, pode calcular-se a densidade dos provetes em estudo através da Equação (2.1):

$$\rho_{proвете} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{etil}} \times \rho_{etil} \quad (2.1)$$

2.3.6 Determinação da retracção linear verde – sinterizado

A retracção linear, ou contracção linear, é vulgarmente expressa em percentagem relativamente ao comprimento inicial do provete, l_0 . A retracção do provete sinterizado é calculada em percentagem, através da seguinte equação:

$$\% RI_{sv} = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100 \quad (2.2)$$

onde Δl é a diferença entre o comprimento do provete sinterizado, l_s e o comprimento do provete em verde, l_0 .

2.3.7 Determinação da absorção de água

A porosidade dos provetes foi avaliada por um método indirecto que consiste na determinação da percentagem de absorção de água. A quantidade de água absorvida está relacionada com a fracção volúmica de poros abertos, definida como o volume de poros através dos quais a água se pode infiltrar.

A determinação da absorção de água foi realizada conforme os requisitos da norma ISO 10543-3 (1995). Para o efeito, os provetes foram previamente pesados, m_s e de seguida mergulhados em água destilada a ferver, durante duas horas. Após este tempo, os provetes foram mantidos na água destilada até que esta arrefecesse, processo que demorou cerca de 4 horas. Posteriormente ao arrefecimento os provetes foram retirados da água, foi removido o excesso de água que se encontrava na sua superfície e foram novamente pesados, m_h .

A percentagem de absorção de água, AA , é determinada pela seguinte equação:

$$AA = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100 \quad (2.3)$$

2.3.8 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica foi feita recorrendo a ensaios à flexão em três pontos, e microdureza de Vickers.

2.3.8.1 Determinação da resistência à flexão em três pontos

Os testes de resistência à flexão em três pontos foram efectuados apenas em provetes sinterizados. Os provetes foram colocados sobre dois apoios afastados uma determinada distância e sujeitos a uma carga crescente até à fractura catastrófica. Tendo em conta a carga à qual se observou a ruptura e conhecendo as distâncias entre apoios, assim como as dimensões dos provetes é possível determinar a resistência à flexão.

Para a determinação da resistência à flexão em três pontos utilizou-se duas máquinas de ensaios universal, AG-IS-Shimadzu (Japão) e AG-A-Shimadzu (Japão), equipadas com uma célula de carga de 10 kN, utilizando no ensaio uma velocidade uniforme de 0,5 mm/min. Os provetes para os ensaios foram obtidos por prensagem uniaxial das fritas moídas (consultar secção 2.2), possuindo em verde as seguintes dimensões 40x5,0x4,5 mm. A determinação da tensão de ruptura, σ_{rot} , foi determinada através da equação:

$$\sigma_{rot} = \frac{3.F.l}{2.e.h^2} \quad (2.4)$$

onde F é a carga máxima, l a distância entre apoios, a espessura e a altura são, respectivamente e e h .

2.3.8.2 Determinação da microdureza

A dureza é a medida da resistência de um material à deformação permanente. A dureza dos provetes foi quantificada utilizando um identador de diamante, de forma piramidal, o qual foi forçado a penetrar perpendicularmente à superfície dos provetes em estudo.

Os ensaios de durezas realizaram-se nos provetes sinterizados a 900°C, possuindo dimensões aproximadas de 22,5x4,5x4,0 mm³, obtidos segundo o a secção 2.2. Todos os ensaios foram realizados num microdurómetro Shimadzu (Japão), munido de uma carga de 200 N, por um período de 15 s, em 12 identificações. Os comprimentos das diagonais observadas nas identificações foram registados por um equipamento periférico, Quantimed 500. Desta forma, os valores da microdureza foram calculados através da seguinte equação (2.5):

$$HV = 1854,4 \frac{P}{d^2} \quad (2.5)$$

2.3.9 Caracterização da durabilidade química

Os ensaios da durabilidade química foram realizados em provetes sinterizados a 900°C, possuindo em média as seguintes dimensões: 22,5x4,5x4,0 mm³.

Os provetes foram imersos durante 24 horas em soluções de 5% de hidróxido de sódio e ácido clorídrico a 95°C. Foram também realizados testes de durabilidade química em água, sem reposição, durante 24 horas a 95°C.

O cálculo da durabilidade química é obtido seguinte equação:

$$DQ = \frac{m_i - m_f}{A_i} \quad (2.6)$$

onde, m_i é massa inicial do provete, m_f massa após as 24 horas de imersão e A_i a área da amostra antes da imersão.

2.3.10 Caracterização microestrutural

A análise microestrutural dos vitro-cerâmicos sinterizados foi feita recorrendo à microscopia electrónica de varrimento (MEV), usando um microscópio Hitachi S4100 (Tóquio, Japão). Este equipamento é caracterizado por um sistema de emissão de campo com filamento de tungsténio com um potencial de aceleração de 25 kV, e resolução máxima de 15 Å. Acoplado a este microscópio encontra-se um sistema detector de raios-X, *Rontec EDS System*, possibilitando a análise quantitativa e semiquantitativa de elementos. A análise das microestruturas foi realizada na fractura, tendo as amostras sido previamente atacadas quimicamente com HF a 2% por um período de 10 s.

2.3.11 Espectrofotometria por emissão de plasma-(ICP)

A espectrofotometria de emissão de plasma é um método químico de análise elementar. No presente trabalho utilizou-se um sistema Jovin Yvon JY 70 Plus (França) com o objectivo de quantificar concentração de vários iões e catiões, provenientes da composição VI_2 , quando as fritas desta composição moídas a seco foram mantidas em contacto com água desionizada sob diferentes condições de temperatura, de tempo e de agitação.

2.3.12 Espectroscopia do infravermelho médio FT-IR

Para a aquisição dos espectros de infravermelho médio foi utilizado um equipamento Bruker IFS 55 (Alemanha) com um sistema de ATR (Attenuated Total Reflection) de reflexão simples numa gama de número de onda compreendida entre 4000 e 600 cm^{-1} .

Devido às semelhanças entre os espectros dos pós de vidro da composição VI obtidas através de diferentes meios de moagem (seco, água e etanol), a sua interpretação foi feita recorrendo à Análise em Componentes Principais (PCA) com o software CATS desenvolvido por Barros (1999)⁸³.

A Análise em Componentes Principais (PCA) é um método descritivo que procura extrair as principais fontes de variabilidade de um conjunto de dados, relacionando as amostras com as respectivas respostas (variáveis).

O objectivo principal é encontrar relações entre diferentes parâmetros (objectos e variáveis) e/ou a detecção de possíveis grupos entre objectos e /ou variáveis.

De modo a determinar a principal fonte de variabilidade de um conjunto de amostras e a relação entre objectos e variáveis, a matriz original (definida por $X_{(n, m)}$) é decomposta em matrizes que representam o espaço do objecto (amostras), o espaço das variáveis e a matriz erro (variações não tomadas em consideração pelos componentes principais empregues na análise)⁸⁴.

2.3.13 Determinação das propriedades dieléctricas

2.3.13.1 Rigidez dieléctrica

As medidas de rigidez dieléctrica foram efectuadas usando um sistema do tipo A 10 (Udeyraj, Mumbai), no qual a célula de prova célula de prova é constituída por dois eléctrodos semi esféricos de aço, SS304, e uma caixa rectangular de perspex (PMMA).

Os provetes testados, possuindo a forma de disco (17 mm de diâmetro e 2-3 mm de espessura), foram colocados entre ambos os eléctrodos e de seguida imersos

em óleo silicónico no interior da caixa. Por fim foi aplicada uma tensão crescente (DC) a uma taxa de 2.5 kV/s até à ruptura do dieléctrico.

2.3.13.2 Permittividade

As medidas dieléctricas de reflexão e transmissão foram feitas a 25°C no intervalo de frequências compreendido entre 250 MHz e 3 GHz recorrendo a um espectrómetro dieléctrico automático. A potência das ondas associadas neste sistema é cerca de 1 mW, sendo estas geradas por um diapasão, ao qual se encontra associado um gerador.

Neste equipamento provetes de forma rectangular (7,2x5,8x0,25mm) são colocados entre dois discos metálicos, aos quais é aplicado um campo eléctrico sob a forma de TE_{10} . Grigas J. et al ¹⁰⁰ descreve o sistema utilizado em pormenor. Por fim, será de salientar que o método acima descrito não é o mais indicado para a caracterização da parte imaginária da permissividade, ϵ'' .

Capítulo 3

3 Apresentação e discussão dos resultados

Ao longo deste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes aos vários estudos realizados, os quais poderão ser denominados da seguinte forma: estudo da influência do meio de moagem nas propriedades finais das composições em estudo, caracterização das composições vitro-cerâmicas I a VI, influência do teor de TiO_2 na composição VI, estudos de cinética e cristalização por métodos não isotérmicos e, por fim, caracterização das propriedades dieléctricas.

3.1 Influência do meio de moagem nas propriedades finais das composições vitro-cerâmicas

De seguida serão apresentados e discutidos os resultados referentes ao estudo onde se procurou caracterizar a influência do meio de moagem das fritas nas propriedades finais dos compactos vitro-cerâmicos da composição VI₂.

3.1.1 Caracterização da distribuição granulométrica

Na Figura 3.1 encontram-se representadas as curvas de distribuição granulométrica das fritas da composição VI quando moídas em diferentes meios de moagem: etanol (VI_{2etanol}), água (VI_{2água}) e a seco (VI_{2seco}). O diâmetro médio de partículas obtido para as três curvas foi cerca de 2 μm .

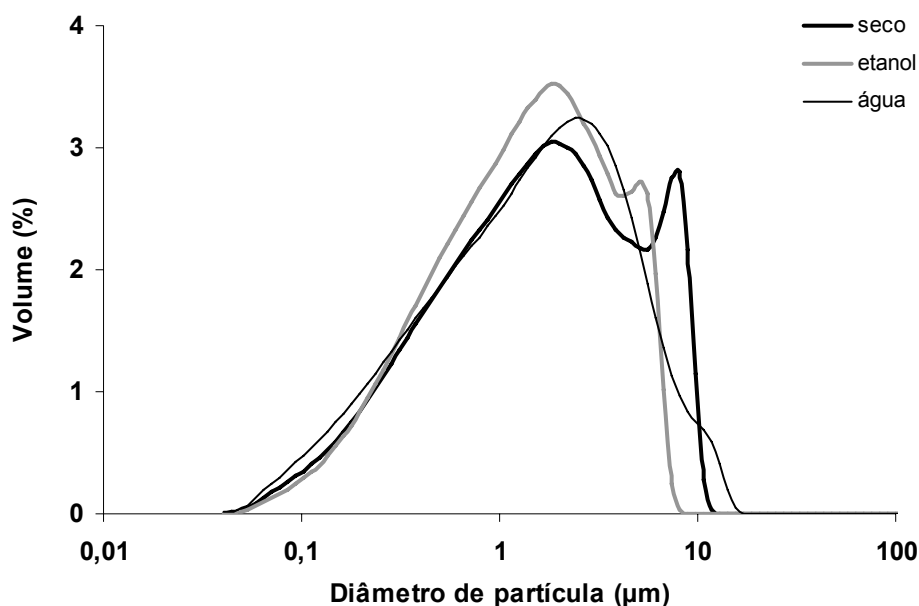


Figura 3.1 - Distribuição de diâmetro médio de partícula das fritas da composição VI₂, quando moída em diferentes meios: água, seco e etanol.

No decorrer da etapa de prensagem os pós obtidos por moagem a seco foram os que apresentaram menor aptidão à etapa de prensagem, possivelmente provocada pela maior possibilidade de formação de agregados e aglomerados, como se pode observar na Figura 3.1, agravando-se as heterogeneidades na distribuição da densidade dos compactos. As fritas moídas em etanol e em água apresentaram menor tendência à aglomeração e segregação possibilitando desta forma melhor aptidão ao escoamento, maior fluidez e melhor empacotamento.

3.1.2 Análise dilatométrica

Como seria de esperar os diferentes meios de moagem alteram também o comportamento dilatométrico da composição VI. Na Tabela 3.1 encontram-se registados os coeficientes de dilatação térmica dos compactos vitro-cerâmicos tratadas termicamente a 900°C.

Tabela 3.1 - Coeficiente de dilatação térmica amostra VI₂; tratada termicamente a 900°C durante 60min.

Temperatura (°C)	α ($10^{-6} K^{-1}$)		
	VI _{2seco}	VI _{2água}	VI _{2etanol}
100-400	4,18	4,69	4,75
100-500	4,62	5,05	5,10

A influência do meio de moagem torna-se evidente, os provetes preparados a partir de pós obtidos por moagem da frita em etanol e em água apresentam coeficientes de dilatação térmica semelhantes, o que não se verifica para o caso do provete VI_{2seco}, em que o respectivo pó foi obtido por moagem a seco.

3.1.3 Difrração de raios X

A análise dos resultados de DRX, Figura 3.2, demonstra que as amostras VI_{2seco} e VI_{2etanol} a 900°C apresentam o mesmo tipo de fases cristalinas (diopside, anortite e akermanite), sendo a intensidade dos picos do difractograma da amostra VI_{2etanol} superior à da VI_{2seco}.

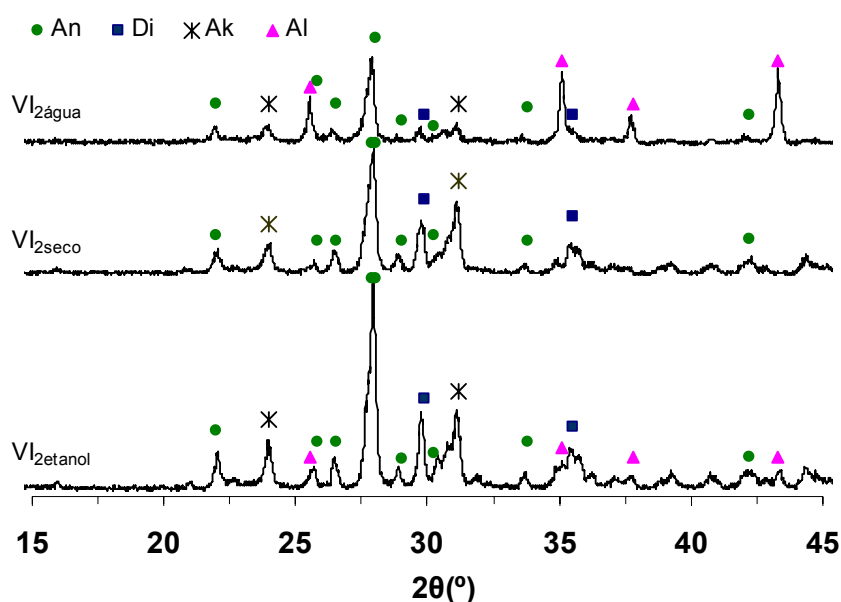


Figura 3.2 - Representação dos difractogramas correspondentes às amostras VI_{2etanol}, VI_{2seco} e VI_{2água} tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.

Por outro lado nos difractogramas correspondentes às amostras $VI_{2\text{etanol}}$ e $VI_{2\text{água}}$ além das fases identificadas anteriormente observa-se também a presença de uma outra fase cristalina, a alumina (Al_2O_3); contudo a presença da alumina na amostra $VI_{2\text{etanol}}$ apresenta-se de forma pouco significativa. Nas amostras $VI_{2\text{etanol}}$ e $VI_{2\text{seco}}$ os picos de diopside apresentam intensidades semelhantes, as quais são muito superiores às observadas para a mesma fase nas amostras $VI_{2\text{água}}$.

3.1.4 Densidade aparente e resistência à flexão

A Figura 3.3 apresenta os gráficos onde se regista a influência da temperatura na densidade aparente e na resistência à flexão na composição VI_2 quando obtida através de pós de frita moídos em diferentes meios

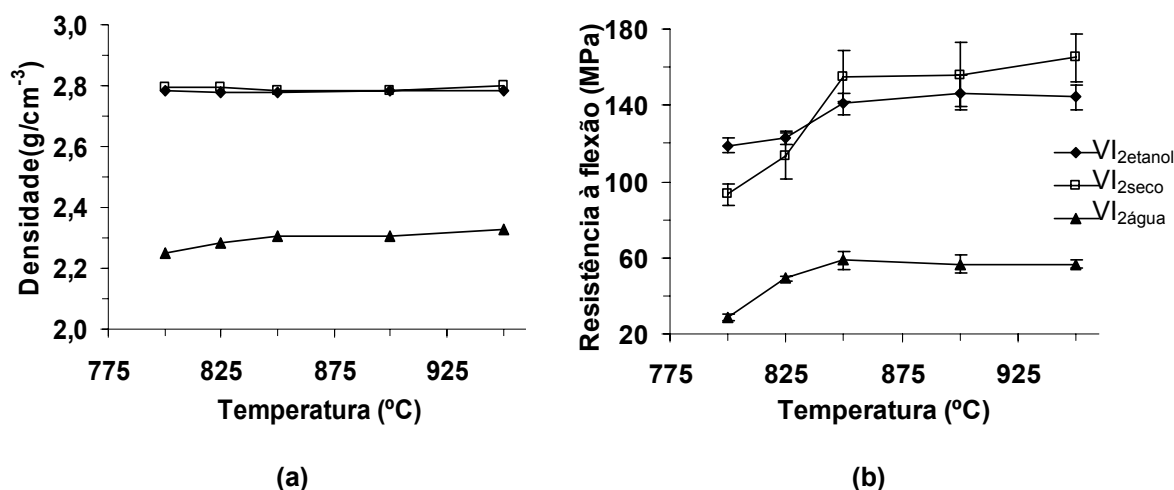


Figura 3.3 - Representação da influência da temperatura nas amostras $VI_{2\text{etanol}}$, $VI_{2\text{seco}}$ e $VI_{2\text{água}}$: (a) densidade (b) resistência à flexão.

Observando a Figura 3.3 a) verifica-se que as amostras $VI_{2\text{etanol}}$ e $VI_{2\text{seco}}$ são as que apresentam valores de densidade mais elevados, sendo estes significativamente superiores aos verificados para as amostras $VI_{2\text{água}}$ (consultar Tabela A.1).

Na Figura 3.3b) são apresentados os resultados de resistência à flexão. Pode verificar-se que a série de amostras $VI_{2\text{seco}}$ possui valores superiores de

resistência à flexão, e também maiores desvios padrão, relativamente à série $VI_{2\text{etanol}}$. Estas diferenças poderão estar relacionadas com a menor eficiência da moagem a seco, nomeadamente, com a presença de partículas ou agregados de partículas de maiores dimensões (Figura 3.2) e uma consequente maior heterogeneidade na distribuição da densidade dos compactos. O facto de se terem usado diferentes máquinas de ensaios mecânicos para caracterizar as amostras também pode ter contribuído para as diferenças observadas.

As reduzidas densidades registadas nas amostras moídas em água, $VI_{2\text{água}}$, demonstram que a composição poderá ter sofrido alguma dissolução preferencial de alguns elementos da superfície das partículas no decorrer do processo de moagem. A identificação de Al_2O_3 no espectro de DRX desta amostra Figura 3.2, sugere que a superfície das partículas de frita terá sido enriquecida em Al, alterando o comportamento na cristalização e reflectindo-se negativamente na densidade e na resistência à flexão.

3.1.5 Análise de Componentes Principais

Pela Análise de Componentes Principais realizada ao conjunto de espectros obtidos por FT-IR, Figura 3.4, torna-se evidente que os diferentes meios de moagem introduzem fontes de variabilidade nos pós de frita. Contudo, as fritas moídas nos diferentes meios apresentam também algumas semelhanças, comprovadas pelo facto de as distribuições apresentarem um comportamento semelhante segundo o eixo P_{C2} , e se encontrarem na parte positiva e negativa do eixo P_{C2} (P_{C1} - excerto do espectro original analisado detalhadamente usando a análise de componentes principais). Segundo o eixo P_{C1} , as fritas moídas em meio líquido (etanol e água), apresentam um comportamento semelhante. Ambas as amostras se encontram totalmente na parte positiva do eixo P_{C1} , ao contrário do que se verifica com a distribuição das fritas moídas a seco.

Considerando o comportamento das amostras representadas na Figura 3.4, verifica-se que as fontes de variabilidade entre as diferentes amostras se encontram especialmente às associadas ao eixo P_{C1} .

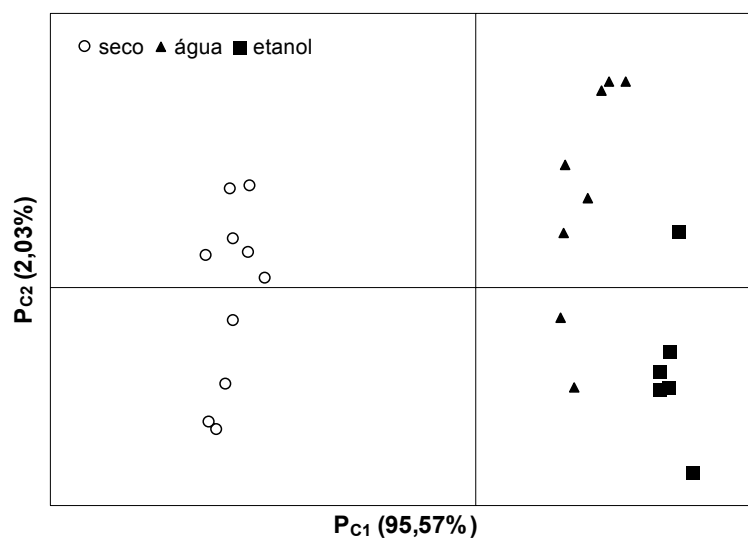


Figura 3.4 - Representação das coordenadas factoriais da Análise de Componentes Principais referentes às fritas da composição VI_2 moídas em diferentes meios.

A Figura 3.5 apresenta o registo das bandas de absorção em função do número de onda.

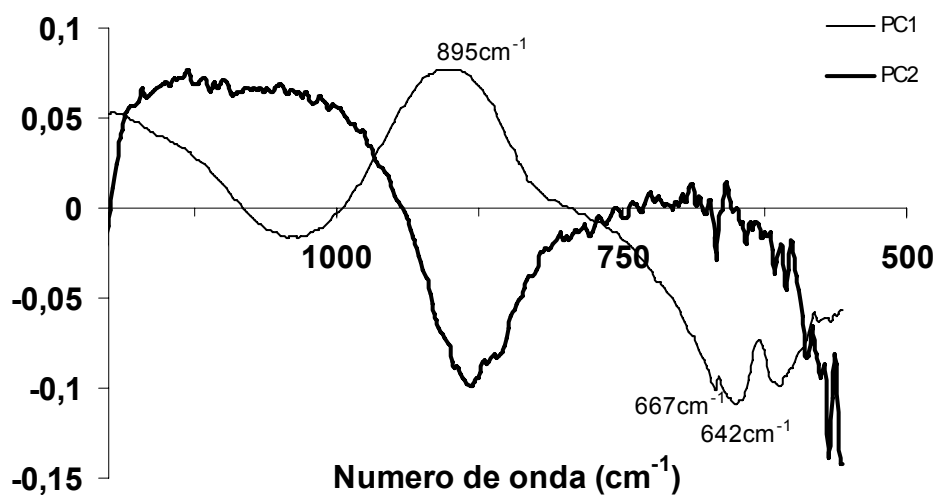


Figura 3.5 - Representação das contribuições das coordenadas factoriais segundo o eixo P_{C1} e P_{C2} .

Ao observar a figura anterior verifica-se que a banda de absorção segundo o P_{C1} surge no espectro de FT-IR no intervalo de 993-811 cm^{-1} e 749-555 cm^{-1} .

Segundo P_{C1} as amostras moídas a etanol e água estão relacionadas positivamente com a absorção no intervalo $993-811\text{ cm}^{-1}$ e negativamente com a absorção $749-555\text{ cm}^{-1}$. A relação inversa é observada para as amostras moídas a seco.

A variabilidade interna das amostras segundo o eixo P_{C2} poderá resultar da elevada dispersão das réplicas de cada amostra em estudo.

Em estudos anteriores realizados em vitro-cerâmicos nomeadamente por S. Agathopoulos et al.⁸⁵ assumiu-se que as bandas de absorção associadas ao intervalo $1097-937\text{ cm}^{-1}$ poderão ser atribuídas às vibrações das ligações anti-simétricas Si-O-Si e Si-O-(Al). Outros estudos desenvolvidos por Milan Kanti Naskar et al.⁸⁶ e Mandal S. et al.⁸⁷ consideram que as bandas na região $950-800\text{ cm}^{-1}$ se devem especialmente à absorção característica das ligações que formam a AlO_6 e AlO_4 . Por outro lado, Roman J. et al.⁸⁸ assumem que os picos observados a 670, 630, 510 e 460 cm^{-1} são característicos da vibração das ligações Si-Si.

Assumindo o intervalo de números de onda dos resultados experimentais associados à fonte de variabilidade, pode concluir-se que esta se encontra associada às ligações Al-O, o que reforça a hipótese de dissolução preferencial acima admitida. Conclui-se assim que as amostras moídas a água e etanol relativamente à amostra moída a seco possuem maiores quantidades de ligações de Al-O, o caso contrário é verificado em termos de ligações Si-Si.

3.1.6 Análise química elementar

Com o objectivo de avaliar o efeito de lixiviação da água no decorrer da moagem em meio aquoso, as fritas moídas a seco foram postas em contacto com água desionizada em diferentes condições de temperatura, tempos de agitação e tempos de contacto. Na Figura 3.6 encontram-se representados histogramas referentes à concentração de elementos químicos presentes na água após os ensaios. Verifica-se que o aumento da temperatura, do tempo de agitação e do tempo de contacto induzem a passagem de maiores quantidades de certos elementos para a água. O Si parece ser o elemento mais susceptível à dissolução na água, seguido do Mg.

Nos histogramas b) e c) verifica-se, de um modo geral, uma redução das concentrações de Ca e Mg com o aumento da temperatura, facto que poderá dever-se a uma precipitação dos respectivos carbonatos.

Comparando os resultados apresentados histograma b) com o os resultados do histograma e), observa-se que as concentrações de elementos detectadas na água após 24 h sem agitação a 25°C são semelhantes aos valores registados nas mesmas condições de tempo e temperatura sob agitação.

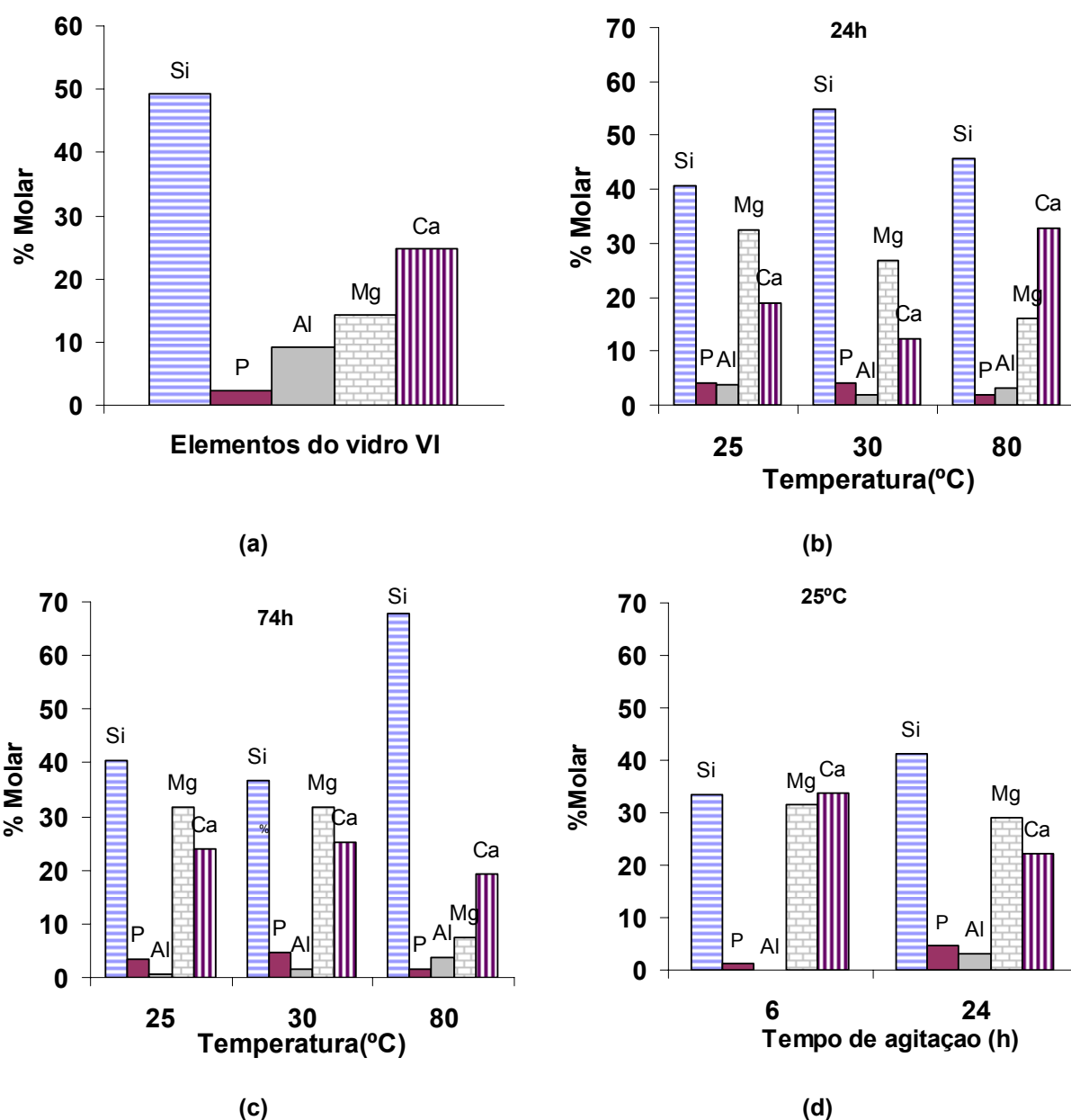


Figura 3.6 - Histogramas referentes às concentrações molares de elementos químicos presentes no vidro base (VI) e na água desionizada em contacto com pós da composição VI mediante as seguintes condições: a) elementos do vidro VI b), 24 horas sem agitação, c) 72 horas sem agitação, d) 6 e 24 horas com agitação a 25°C.

A dissolução de iões na água acabará por originar desvios na estequiometria desejada para a composição VI_2 . Estes desvios justificam o aparecimento de Al_2O_3 no difractograma da composição $VI_{2\text{água}}$, cuja formação se deve à lixiviação dos iões Mg^{2+} , Ca^{2+} e Si^{4+} , a qual tende a inibir a formação da diopside ($CaMgSi_2O_6$). Assim, os catiões Al^{3+} em excesso acabam por induzir a nucleação e a cristalização da alumina. Esta última observação encontra-se de acordo com a intensidade dos picos de diopside nos difractogramas das amostras $VI_{2\text{seco}}$ e $VI_{2\text{etanol}}$, os quais demonstraram ser mais intensos e definidos que os observados na $VI_{2\text{água}}$.

3.1.7 Caracterização microestrutural

Na Figura 3.7 encontram-se as micrografias das composições $VI_{2\text{etanol}}$, $VI_{2\text{água}}$ e $VI_{2\text{seco}}$ obtidas por observação das superfícies de fractura após tratamento térmico a 900°C durante 90min.

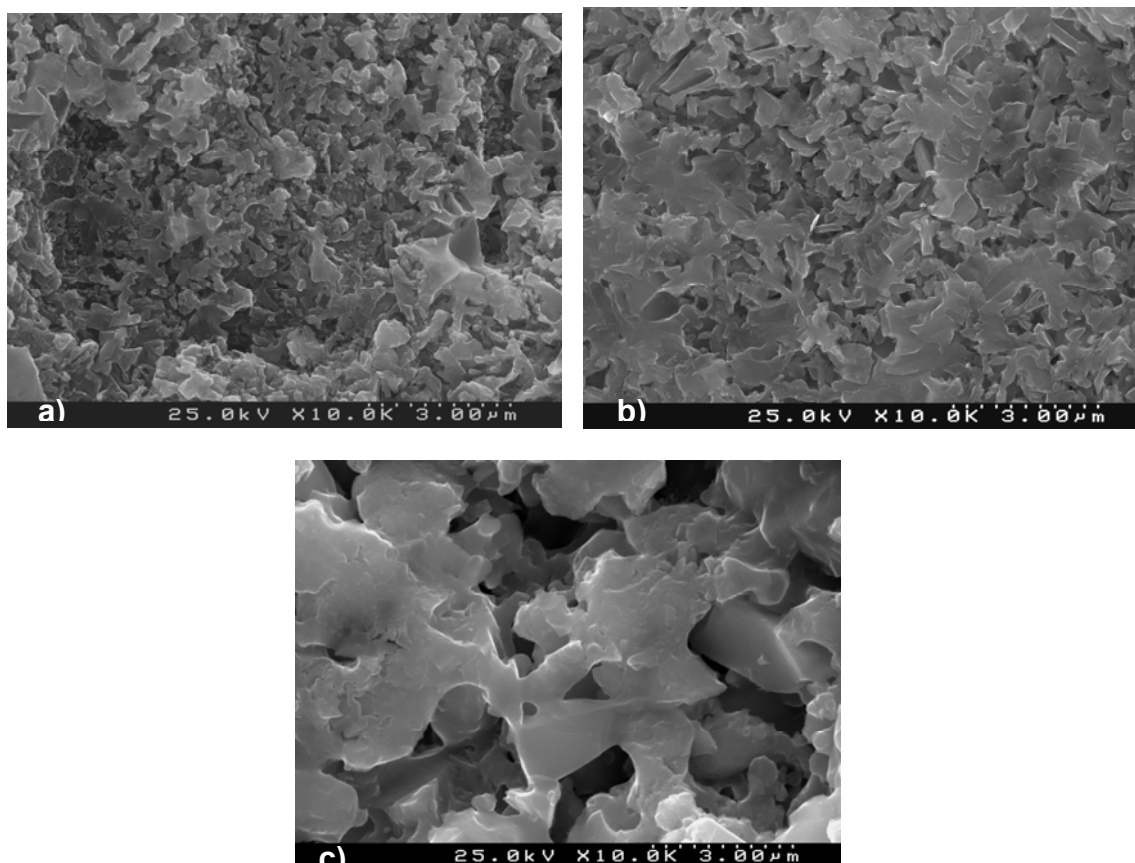


Figura 3.7 - Micrografias de amostras VI_2 preparadas a partir de pós moídos em diferentes meios e tratadas termicamente a 900°C durante 60 minutos; a) $VI_{2\text{etanol}}$, b) $VI_{2\text{seco}}$, c) $VI_{2\text{água}}$.

Pela análise da figura anterior observa-se que as composições $VI_{2\text{etanol}}$ e $VI_{2\text{seco}}$ possuem microestruturas bastante semelhantes, por outro lado a composição $VI_{2\text{água}}$ apresenta uma microestrutura que evidencia alguma porosidade. A presença de um maior volume de poros nesta amostra, Figura 3.7c, poderá ser entendida considerando que a fase de Al_2O_3 detectada por DRX deverá ser nucleada à superfície das partículas de frita, opondo-se à densificação por escoamento

viscoso. Por outro lado, trata-se de uma fase refractária que, isoladamente só densifica a temperaturas relativamente bem mais elevadas ($\approx 1600^{\circ}\text{C}$) quando comparadas com a temperatura de tratamento térmico (900°C) usadas no presente estudo.

3.2 Caracterização das composições I a VI

Na presente secção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização das composições vitro-cerâmicas I a VI, com diferentes tamanhos de partícula, obtidas através da moagem das fritas dos vidros em etanol.

3.2.1 Caracterização térmica

3.2.1.1 Análise dilatométrica

Na Figura 3.8 encontram-se representadas as curvas dilatométricas referentes às seis composições vitro-cerâmicas, I₁₀ a VI₁₀, tratadas termicamente a 900°C.

Observando Figura 3.8, é possível afirmar que existem dois grupos de composições com um comportamento dilatométrico semelhante: I₁₀, II₁₀, III₁₀ e IV₁₀, V₁₀ e VI₁₀.

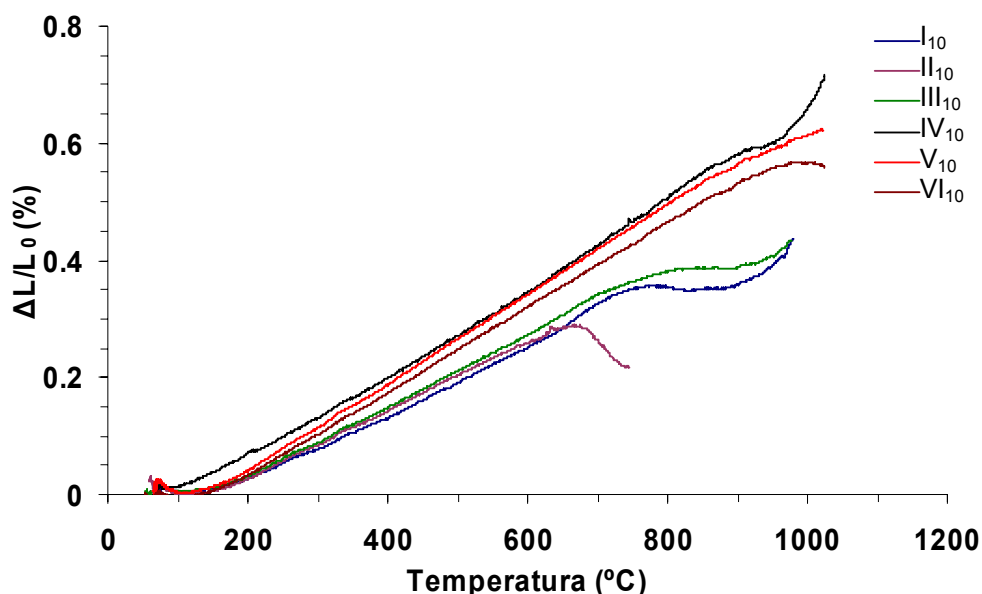


Figura 3.8 - Curvas dilatométricas das amostras, I₁₀ a VI₁₀, tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.

Na Tabela 3.2 encontram-se representados os coeficientes de dilatação térmica, das seis composições vitro-cerâmicas tratadas termicamente a 900°C durante 60

min. A composição IV₁₀ é aquela que apresenta um maior coeficiente de dilatação térmica em função da temperatura, sendo a composição I₁₀ a que apresenta o menor valor.

Tabela 3.2 - Coeficientes de dilatação térmica das composições, I₁₀ a VI₁₀, tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.

Temperatura (°C)	α ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)					
	I ₁₀	II ₁₀	III ₁₀	IV ₁₀	V ₁₀	VI ₁₀
100-400	4.18	4.69	4.75	6.20	6.11	5.97
100-500	4.62	5.05	5.10	6.45	6.53	6.34

Analisando a Tabela 3.2 e a Tabela 3.1 (secção 3.1.2) é evidente a influência que tamanho inicial de partícula dos pós de vidro exercem na composição VI, apresentado as composições obtidas através de pós de vidro com tamanho médio 2 μm , VI₂, um valor de CET superior ao das que foram obtidas através de pós com 10 μm , VI₁₀, $6.79 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $5.97 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ respectivamente.

Interpretando apenas os resultados referentes às composições I₁₀ a VI₁₀, Tabela 3.2, facilmente se constata que coeficiente de dilatação térmica tende a aumentar com o aumento do teor de Mg na composição, sendo os valores do coeficiente de dilatação térmica das composições V₁₀ e VI₁₀ muito próximos do valor registado para a composição IV₁₀. Podem assim agrupar-se as composições em dois grupos: as que possuem estequiometria favorável à precipitação preferencial da fase de anortite (I₁₀, II₁₀ e III₁₀) e as que as que dão lugar à formação preferencial da fase de diopsite (IV₁₀, V₁₀ e VI₁₀).

As composições I₁₀, II₁₀ e III₁₀ possuem valores muito semelhantes aos valores do coeficiente de expansão de dilatação térmica da anortite estequiométrica ($4.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) e muito próximos do coeficiente de dilatação térmica do silício ($3.7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) Por outro lado as composições que possuem teores significativos de diopsite, IV₁₀, V₁₀ e VI₁₀, possuem coeficientes de dilatação térmica próximos dos observados para a diopsite estequiométrica ($7.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)²⁸. Considerando as composições estudadas, é então notório que o enriquecimento em diopsite, e o decréscimo de anortite, origina um aumento no coeficiente de dilatação térmica.

3.2.1.2 Análise térmica diferencial

Os resultados referentes à análise térmica diferencial das composições estudadas encontram-se representados na Figura 3.9, tornando-se evidente nos gráficos um comportamento característico da transformação de um material vítreo em vitro-cerâmico.

De um modo geral as composições apresentam comportamento constante até que se alcance a temperatura de transição vítrea (T_g). De acordo com EL Shennawi et al.⁸⁹, T_g é definida numa análise de ATD como a temperatura à qual surge uma ligeira depressão endotérmica devido ao aumento do calor específico do sistema, sendo geralmente seguida de uma forte libertação de calor que corresponde ao pico da cristalização, T_C .

Na Tabela 3.3 encontram-se resumidos os valores obtidos para T_C e T_g , observando-se que o aumento do tamanho médio das partículas provoca um deslocamento do pico de cristalização para temperaturas mais elevadas.

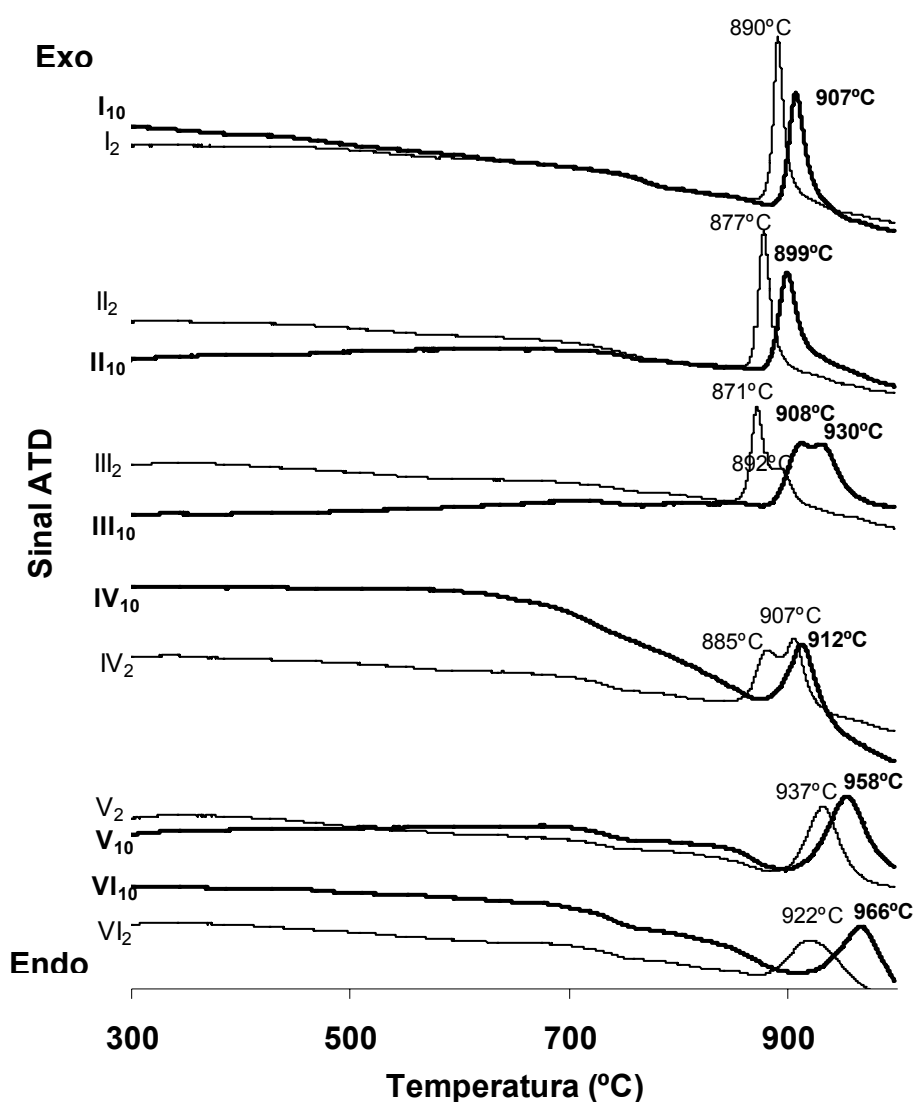


Figura 3.9 - Curvas de ATD referentes às fritas de vidro das composições I a VI com diferentes tamanhos de partícula, 2 μm e 10 μm .

Nas composições I₁₀, II₁₀ e III₁₀ a intensidade do pico exotérmico associado à cristalização é superior para os pós com menor tamanho médio de partícula (I₂, II₂ e III₂). Esta dependência do comportamento relativamente ao tamanho de partícula indicia que a cristalização superficial é o mecanismo predominante no processo de sinterização das composições I, II e III⁹⁰. Contrariamente, nas composições IV, V e VI verifica-se que os picos exotérmicos mais intensos são registados nas amostras obtidas através de pós com maior tamanho médio de partícula 10 μm (IV₁₀, V₁₀ e VI₁₀), o que segundo Lo C. L. et al.⁹¹ evidencia a predominância do mecanismo de cristalização em volume.

Consultando a Tabela 3.3 verifica-se que as temperaturas de transição vítrea e de cristalização diminuem da composição I para a VI, o que parece estar associado à redução do teor de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Em particular a redução de T_g poderá ser relacionada com a redução do teor de alumina, encontrando-se esta interpretação em plena concordância com os estudos anteriormente realizados por Barbieri et al.⁹², que observaram um deslocamento para temperaturas mais elevadas de T_g e T_c , atribuído a um maior teor de anortite, a qual possui iões Al^{3+} que actuam como formadores de rede. Os catiões Al^{3+} formam estruturas tetragonais no seio da estrutura do vidro acabando por causar a polimerização da rede do vidro, aumentando-se desta forma a viscosidade do vidro e dificultando a densificação.

Tabela 3.3 - Temperaturas características obtidas através dos gráficos de ATD.

	I ₂	I ₁₀	II ₂	II ₁₀	III ₂	III ₁₀	IV ₂	IV ₁₀	V ₂	V ₁₀	VI ₂	VI ₁₀
T_g (°C)	755	770	745	761	738	753	730	749	724	736	715	722
T_{c1} (°C)	890	907	877	899	871	911	885	912	937	958	922	966
T_{c2} (°C)	NO	NO	NO	NO	892	930	907	NO	NO	NO	NO	NO

*NO- não observado.

Relativamente à temperatura de cristalização as composições IV a VI apresentam um comportamento inverso ao observado para três primeiras composições, uma vez que as temperaturas de cristalização de uma forma geral aumentam da IV para a VI, ou seja o aumento do teor de diopside, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ provoca o aumento de T_c .

Independentemente do tamanho médio de partícula um único pico exotérmico de cristalização foi observado para as composições I, II, V e VI (T_{c1}). As duas granulometrias da composição III, III₂ e III₁₀ apresentam dois picos exotérmicos de cristalização (T_{c1} e T_{c2}), enquanto a composição IV apresenta apenas um pico (T_{c1}) no caso da granulometria mais grossa (IV₁₀) ou dois picos de cristalização no caso da granulometria fina (IV₂).

O aparecimento de dois picos de cristalização deverá estar directamente relacionado com a cristalização da anortite e da diopside. Por outro lado, é possível observar que o tamanho de partícula é um factor que influencia a definição dos picos de cristalização, uma vez que se observam dois picos na

curva correspondente à amostra IV₂ e apenas um para o caso da amostra VI₁₀. Este último facto pode estar relacionado com as diferentes condutividades térmicas dos pós provocadas pelos diferentes tamanhos médios de partícula. Por outro lado, a formação da anortite com uma maior aptidão para a cristalização superficial, tenderá a ser favorecida com o aumento da área específica do pó, mesmo nas composições intermédias, mais empobrecidas em Mg e Al.

3.2.2 Caracterização cristalográfica

Nesta secção discutir-se-ão os efeitos da granulometria e da temperatura de tratamento térmico (850, 900 e 950°C) durante um tempo fixo de 60 min na evolução das fases cristalinas das composições I e VI. A Figura 3.10 apresenta os difractogramas das amostras I_2 , VI_2 , I_{10} e VI_{10} .

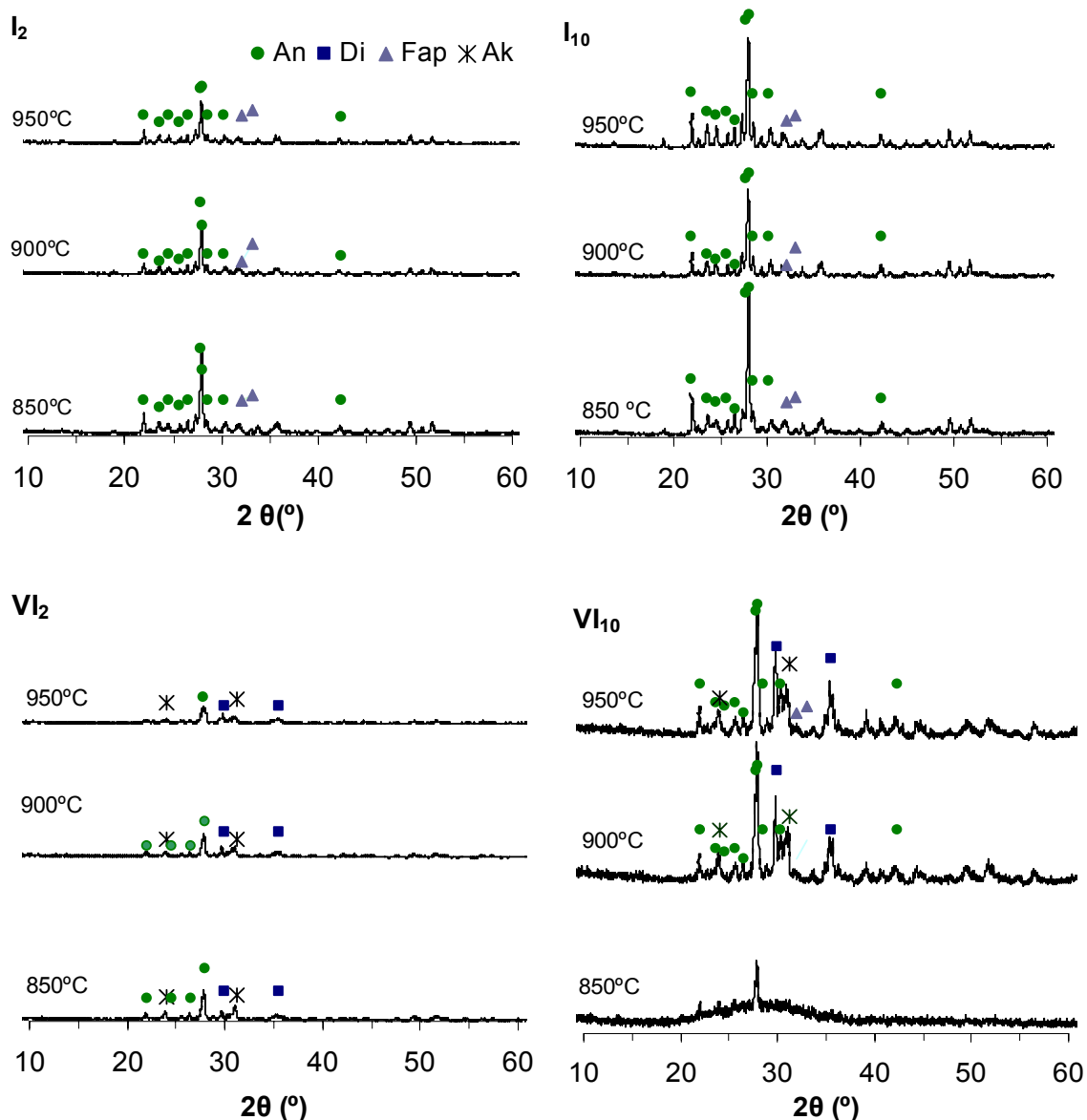


Figura 3.10 - Representação dos difractogramas correspondentes às amostras I_2 , VI_2 , I_{10} e VI_{10} ; tratadas termicamente a 850, 900 e 950°C durante 60 min.

Analisando a figura anterior conclui-se que as granulometrias mais grossas ($\approx 10 \mu\text{m}$) originam picos de maior intensidade, não afectando o tipo de fases cristalinas formadas. Estas diferenças sugerem que o tamanho das partículas de frita poderá condicionar o tamanho dos cristais formados durante a devitrificação. Desta forma, partículas menores estão associadas a uma maior área específica possibilitando uma nucleação mais extensiva comparativamente a partículas de maiores dimensões.

As análises dilatométricas mostraram que para a composição VI, as granulometrias mais finas resultavam em valores de CTE superiores, levando a supor que pudessem reflectir um menor grau de cristalinidade relativamente às amostras obtidas a partir de partículas de maiores dimensões, $10 \mu\text{m}$. Por outro lado, das análises térmicas pôde concluir-se que as partículas mais finas originavam picos exotérmicos a temperaturas inferiores às registadas com partículas de maiores dimensões. Com as partículas de menores dimensões verificou-se ainda uma redução do intervalo de sinterabilidade e uma densificação menos efectiva. Portanto, é natural que estas diferenças se reflectam num menor grau de cristalinidade das amostras obtidas a partir de pós mais finos.

Como referido acima, o tamanho inicial das partículas não afecta as fases cristalinas formadas (Figura 3.10). Portanto a comparação das diferentes composições foi feita com os pós de maior granulometria (Figura 3.11). Esta figura mostra que a anortite triclinica é predominante nas amostras I₁₀ a III₁₀, enquanto as amostras IV₁₀, V₁₀ e VI₁₀ apresentam picos bastante intensos de diopsite ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), em detrimento da intensidade dos picos referentes à anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Picos intensidade reduzida correspondentes à fluoroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) são também observados nos difractogramas da composição I a todas as temperaturas estudadas. A composição VI apresenta também traços significantes de akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), cuja dependência da temperatura é semelhante à da diopsite, o que leva supor que a temperatura de cristalização da akermanite seja semelhante à da diopsite.

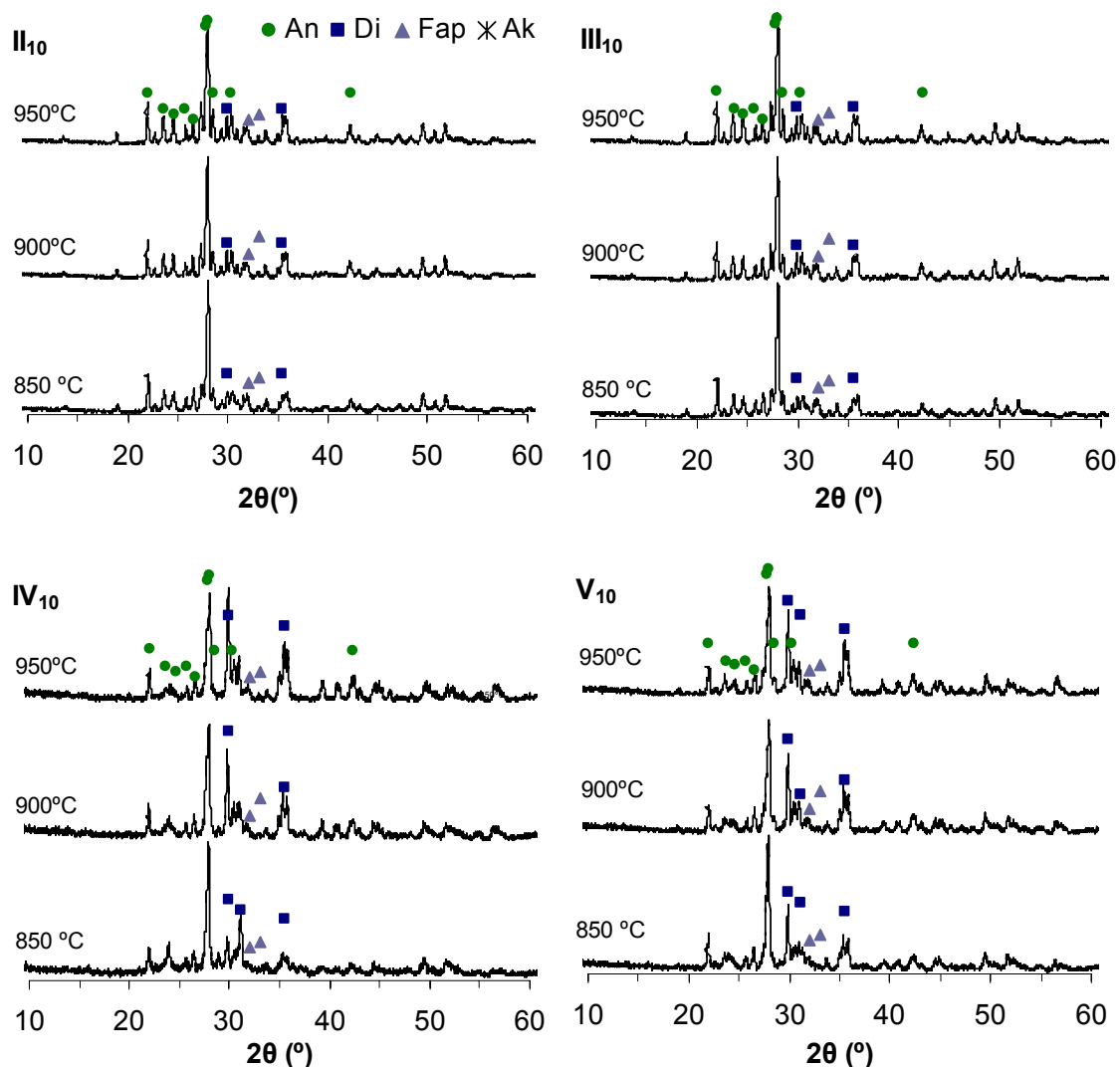


Figura 3.11 - Representação dos difractogramas correspondentes às amostras II₁₀, III₁₀, IV₁₀ e V₁₀; tratadas termicamente a 850, 900 e 950°C durante 60 min.

A quantidade de diopside cristalina torna-se mais evidente com o aumento da temperatura e também à medida que as composições enriquecem em MgO, o que demonstra estar em conformidade com os picos exotérmicos (T_{C1} e T_{C2}) observados nos gráficos de ATD (Figura 3.9) onde, de uma forma geral, se verifica que enriquecimento em MgO origina uma aumento das temperaturas de cristalização. Estas observações estão de acordo com análise semi-quantitativa de fases, Tabela 3.4.

A observação dos difractogramas a 850°C revela que a composição VI₁₀ apresenta um grau de cristalinidade reduzido quando comparado com o das outras composições menos ricas em diopside, observando-se um único pico da

anortite, reforçando assim a hipótese de a diopside necessitar de temperaturas de cristalização superiores em comparação com a anortite e a fluoroapatite.

A intensidade dos picos de fluoroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) tende a aumentar com a temperatura, para uma dada composição, verificando-se uma evolução oposta com o aumento do teor de diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), não sendo mesmo detectada na composição VI a temperaturas inferiores a 900°C. Estas observações podem ser compreendidas considerando que o elemento Ca é comum a ambas as fases.

Por fim, não foram identificadas quaisquer fases contendo B_2O_3 . Isto indica que este óxido deverá existir predominantemente na matriz vítrea, o que está de acordo com um estudo recente onde ficou demonstrado que o B_2O_3 não reage nem se dissolve nos cristais de anortite.

Tabela 3.4 - Apresentação dos resultados obtidos para a análise semi-quantitativa de fases das amostras I₁₀, II₁₀, III₁₀, IV₁₀, V₁₀ e VI₁₀; tratadas termicamente a 850, 900 e 950°C durante 60 min.

	850°C		900°C		950°C	
	An	Di	An	Di	An	Di
I ₁₀	100%	0%	100%	0%	100%	0%
II ₁₀	88%	12%	87%	13%	81%	19%
III ₁₀	81%	19%	80%	20%	76%	24%
IV ₁₀	88%	12%	75%	25%	86%	14%
V ₁₀	86%	14%	73%	27%	65%	35%
VI ₁₀	Fase vítrea		75%	25%	74%	26%

3.2.3 Densidade aparente, retracção linear e absorção de água

A densidade aparente, retracção linear e absorção de água dos vitro-cerâmicos foi determinada em função dos tratamentos isotérmicos realizados a várias temperaturas (800°C, 825°C, 850°C, 900°C, 920°C e 950°C) durante 60 min.

Geralmente, a sinterização de composições vitro-cerâmicas ocorre a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea, uma vez que nesta gama de temperaturas a viscosidade diminui significativamente, possibilitando o transporte de matéria por fluxo viscoso e a redução da porosidade.

Observando conjuntamente a Figura 3.12 e a Figura 3.13 pode constatar-se que os valores mais elevados de densidade e de retracção linear foram obtidos a 825°C e 850°C para os compactos vitro-cerâmicos produzidos a partir de pós com tamanho de partícula de 2 μm e 10 μm , respectivamente.

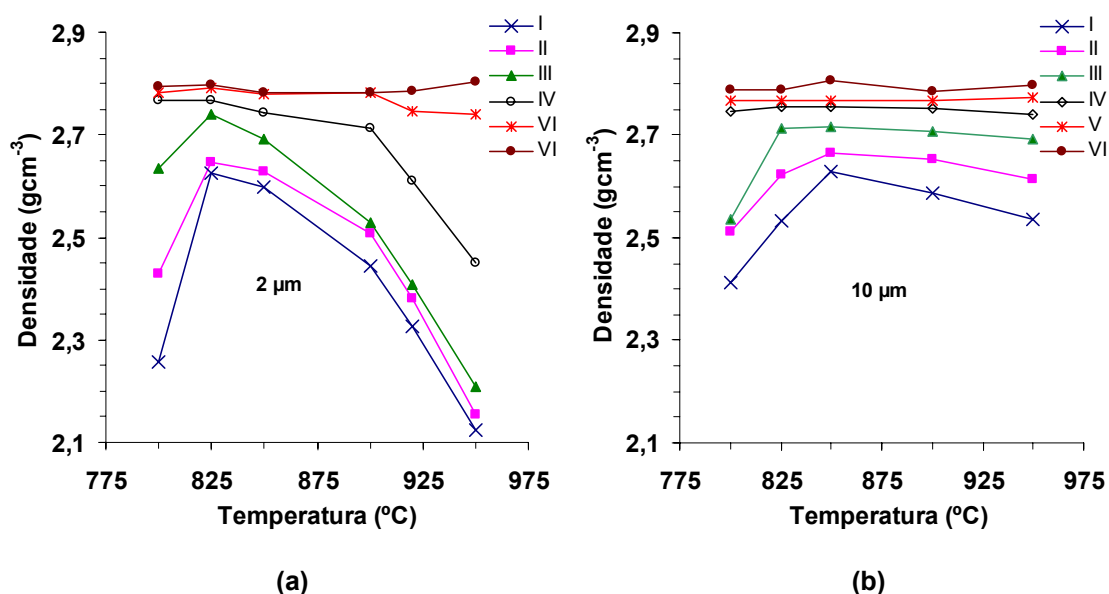


Figura 3.12 - Variação da densidade das composições vitro-cerâmicas tratadas termicamente a diferentes temperaturas durante 60 min; (a) 2 μm , (b) 10 μm .

Os resultados experimentais demonstram que o aumento de densidade verificado na passagem da composição I para a VI fica a dever-se ao aumento do teor da diopside, ($\text{Ca Mg Si}_2 \text{O}_6$) como se comprova pela determinação semi-quantitativa de fases (Tabela 3.4). Este aumento de densidade encontra-se directamente relacionado com o teor de Mg, uma vez que sendo embora a massa molar do Mg (24,3 g/mol) menor que a do cálcio (40,1 g/mol), o raio iónico (“Pauling radius”) do Mg (0,65 Å) é ainda bem menor que o do Ca (1,14 Å). Desta forma a densidade molar do Mg é superior à do Ca, o que explica o aumento de densidade verificado nas composições mais ricas em Mg. Estas observações estão de acordo com os estudos de Frank R. Shilling et al.⁹³.

Os valores de densidade mais elevados das amostras obtidas a partir dos pós mais grossos de frita (10 µm) poderão ser interpretados com base nos intervalos de sinterabilidade ($T_{C1}-T_g$) apresentados na Tabela 3.5. As amostras com maiores tamanhos de partícula têm intervalos de sinterabilidade mais alargados, o que possibilita uma densificação mais eficaz, logo uma densidade mais elevada.

Tabela 3.5 - Intervalos de sinterabilidade obtidos através dos gráficos de ATD.

	I ₂	I ₁₀	II ₂	II ₁₀	III ₂	III ₁₀	IV ₂	IV ₁₀	V ₂	V ₁₀	VI ₂	VI ₁₀
$T_g - T_{C1}$	135	137	132	138	133	158	155	163	213	222	217	244

De forma a realizar uma análise mais minuciosa dos dados podem também consultar-se as Tabelas A.2 e Tabela A.3, onde se apresentam os valores de absorção de água. A percentagem de absorção de água encontra-se directamente relacionada com a porosidade abertas das amostras, verificando-se uma relação inversa entre a absorção de água e a densidade a todas as temperaturas.

Independente do tamanho inicial de partícula, a composição I é a que absorve maior percentagem de água, mesmo na gama de temperaturas onde se verificam valores de densidade máximos. As composições V e VI apresentam valores de absorção de água baixos uma vez que as suas densidades são relativamente elevadas e não variam significativamente no intervalo de temperaturas estudado.

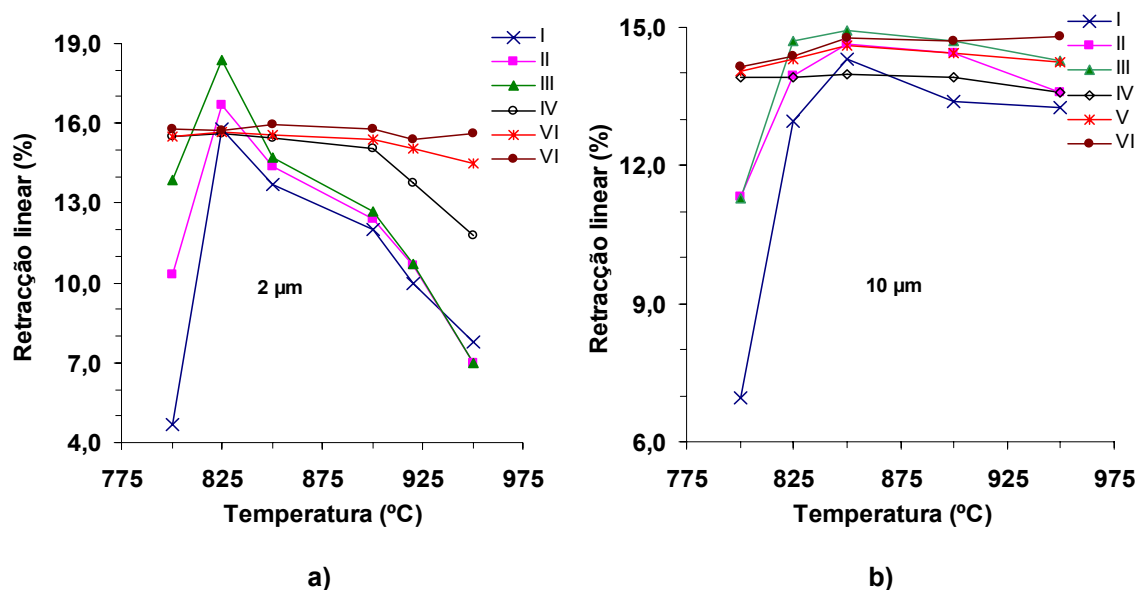


Figura 3.13 - Variação da retracção linear das amostras vitro-cerâmicas tratadas termicamente a diferentes temperaturas durante 60 min: a) 2 µm, b) 10 µm.

Ao confrontar a Figura 3.12 e com a Figura 3.13 facilmente se conclui que a variação da densidade e da retracção linear tendem a progredir de igual forma com o aumento da temperatura. Com base nestes resultados, e considerando os difractogramas de raios X analisados na secção anterior, é possível agrupar as composições em dois grupos de distintos:

1. Composições I, II e III, que durante o tratamento térmico originam predominantemente anortite alcançam máximos de densidade a cerca de 825 e 850°C, seguidos de decréscimos acentuados para temperaturas superiores; sendo este fenómeno mais evidente para as composições obtidas a partir de partículas mais finas. Estas observações encontram-se relacionadas com as temperaturas de cristalização, que no caso das composições I, II e III se encontram no intervalo 871°C a 908°C. Logo, tratamento térmicos onde o patamar de densificação é superiores a 900 °C origina uma densificação menos efectiva.
2. Composições IV, V e VI que desenvolvem a diopsite como fase principal apresentam valores de densidade mais elevados e menos sensíveis às variações de temperaturas para $T > 825^{\circ}\text{C}$.

3.2.4 Caracterização microestrutural

Na caracterização microestrutural realizada por MEV optou-se por analisar apenas as composições tratadas termicamente a 900°C durante 60 min, uma vez que a 850°C algumas das composições ainda aparentavam graus de cristalinidade reduzidos. Esta hipótese foi confirmada ao analisar a micrografia da composição III₂ a 850°C (Figura 3.14) cuja temperatura cristalização (871°C) foi a menor entre todas as composições estudadas. A Figura 3.14 sugere a ocorrência de nucleação heterogénea, pois facilmente se observam pontos de nucleação através dos quais se inicia o crescimento de estruturas cristalinas.

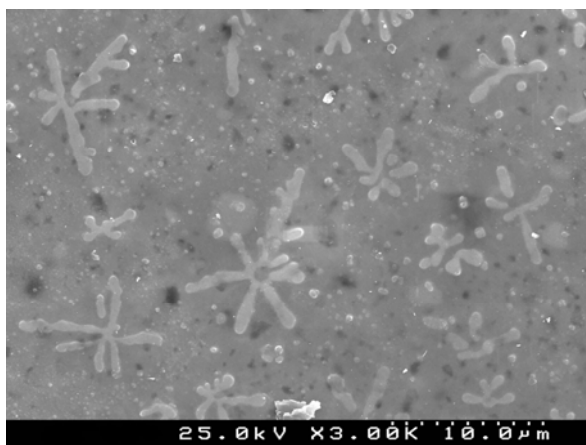


Figura 3.14 - Micrografia da amostra vitro-cerâmica III₂, tratada termicamente a 850°C durante 60 min.

Na Figura 3.14 observam-se cristais de morfologia alongada (aparentemente pouco cristalinos) que crescem radialmente por nucleação heterogénea, originando uma configuração estrelada. Pode assim supor-se que existem indícios de crescimento dendrítico, sugerindo a possível existência de uma zona de baixa viscosidade próxima do cristal. Isto, por sua vez, poderá ser devido a uma eventual separação de fases ou à formação de gradientes de concentração das espécies necessárias à estequiometria química do crescimento dos cristais.

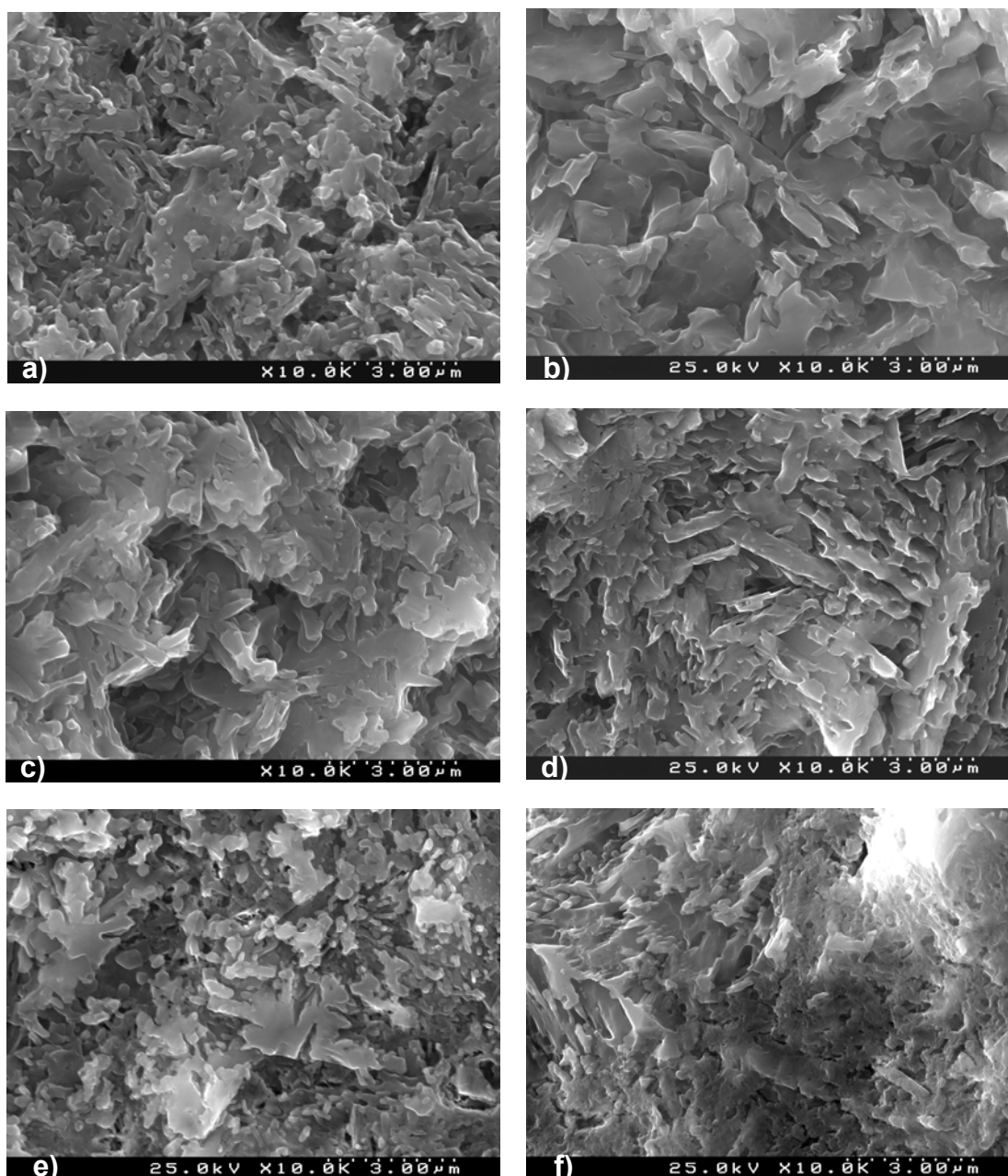


Figura 3.15 - Micrografias das composições vitro-cerâmicas I a III; tratadas termicamente a 900°C durante 60 min; a) I₂, b) I₁₀, c) II₂, d) II₁₀, e) III₂, f) III₁₀.

Na Figura 3.15 são apresentadas as micrografias das superfícies de fractura das composições I₂, II₂, III₂, I₁₀, II₁₀ e III₁₀ tratadas termicamente a 900°C durante uma hora. De uma forma geral estas composições apresentam cristais finos e prismáticos de anortite.

A influência do tamanho das partículas de frita é bem visível, uma vez que as composições I_2 , II_2 e III_2 , Figura 3.15 a) c) e), apresentam cristais com cerca de 1 μm de comprimento, enquanto nas composições I_{10} , II_{10} e III_{10} , b) d) f) se observam cristais prismáticos 3 μm de comprimento.

As amostras I_{10} , a VI_{10} apresentam menores quantidades de fase vítrea em comparação com as amostras I_2 , a VI_2 . Estas diferenças estão de acordo com a menor intensidade dos picos de DRX das amostras produzidas a partir de pós com 2 μm de diâmetro. Nas micrografias das superfícies de fractura das amostras IV_2 , IV_{10} , V_2 , V_{10} , VI_2 e VI_{10} (Figura 3.16) mais uma vez se observa que as amostras preparadas com o pó mais fino apresentam cristais de menores dimensões.

Nas microestruturas das composições IV, a VI, para além dos cristais prismáticos observados nas composições I a III, é possível observar também cristais lamelares, morfologia típica das fases pertencentes ao grupo das piroxenas⁵⁰. O hábito lamelar torna-se predominante com o enriquecimento em diopside. A composição VI apresenta cristais bem desenvolvidos a par de outros de dimensões muito menores, mostrados em detalhe na Figura 3.17.

Com o objectivo de determinar a natureza dos dois tipos de cristais observados na composição VI_{10} , realizaram-se análises de EDS em pontos marcados nas micrografias da Figura 3.17. Embora a precisão dos resultados de EDS não seja muito elevada, devido à influência do meio circundante, parece poder concluir-se que a diopside tende a formar os cristais lamelares de maiores dimensões.

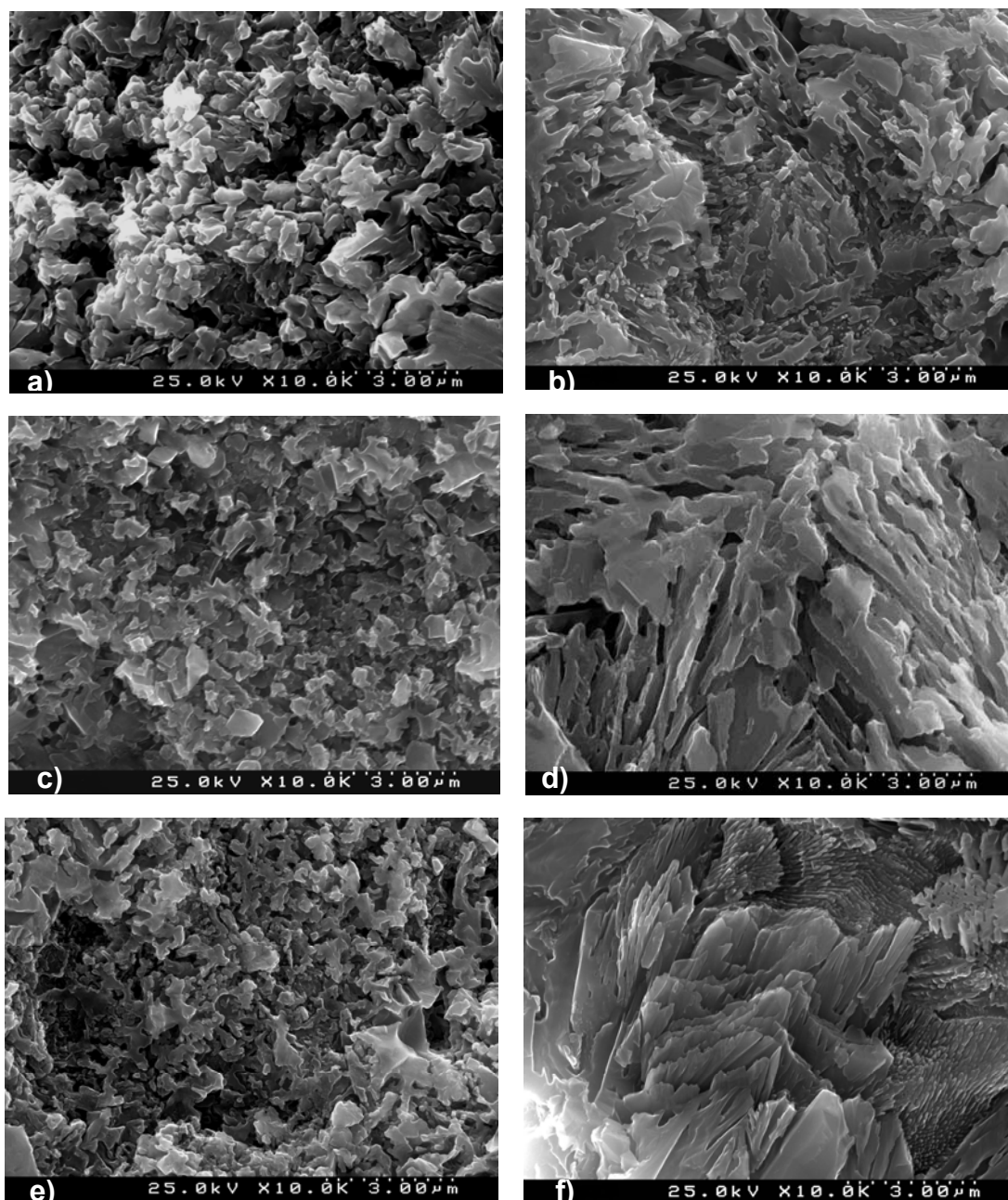


Figura 3.16 - Micrografias das composições vitro-cerâmicas IV a VI; tratadas termicamente a 900°C durante 60 minutos; a) IV₂, b) IV₁₀, c) V₂, d) V₁₀, e) VI₂, f) VI₁₀.

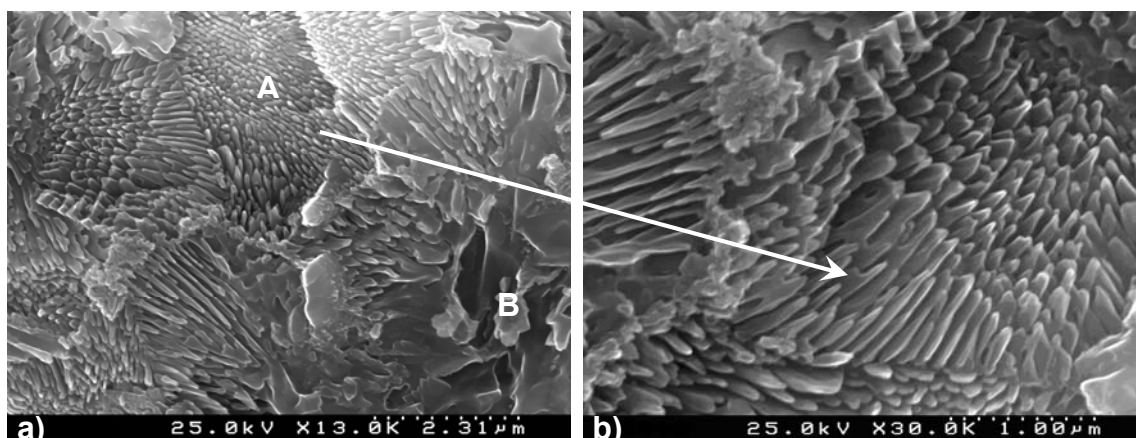


Figura 3.17 - Micrografias da amostra VI₁₀ tratadas termicamente a 900°C durante 60 min: a) VI₁₀ b)VI₁₀ em pormenor.

Os espectros dos cristais A e B são diferentes como se pode observar na Figura 3.18. Tendo presente a estequiometria das fases maioritárias identificadas na composição VI₁₀, diopsite ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) e anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e a relação dos picos de EDS obtidos para o Al e Mg, é possível supor que os cristais de reduzida espessura (A) possuem um teor de anortite superior à dos cristais de forma irregular(B).

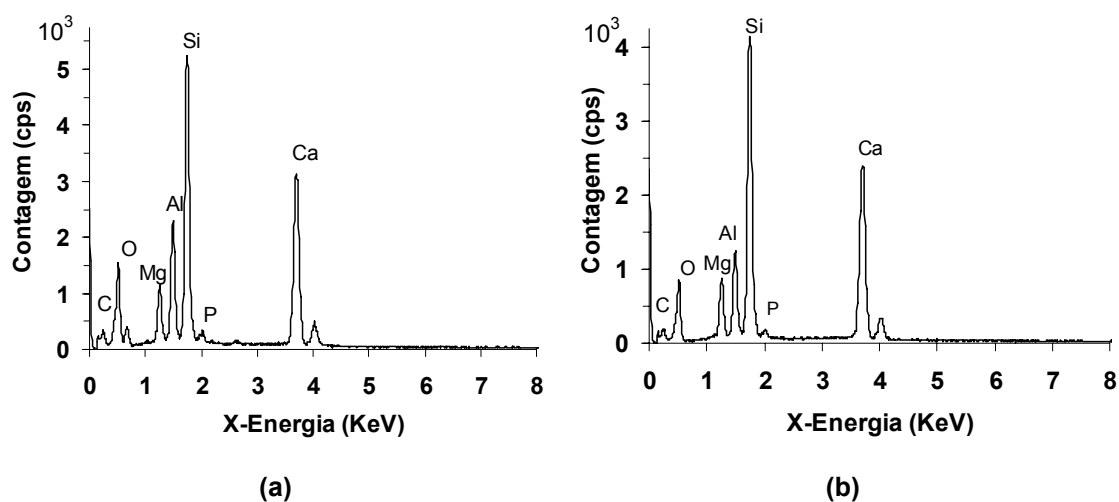


Figura 3.18 - Espectros de EDS obtidos na amostra VI₁₀ tratada termicamente a 900°C: a) cristais lamelares de reduzida espessura (A), b) cristais de forma irregular(B).

A anterior suposição poderá ser fundamentada através da observação das imagens obtidas através do uso de electrões retrodifundidos (“backscattering”) realizadas nas amostras I₁₀ e VI₁₀, Figura 3.19. Tendo em consideração massas moleculares do Al (26,98 g mol⁻¹) e Mg (24,30 g mol⁻¹) e que nas análises obtidas através dos electrões retrodifundidos quanto mais pesado for o elemento ou as fases mais clara será a zona que lhe correspondente, pode afirmar-se que as zonas cinzentas claras da Figura 3.19 correspondem à anortite (CaAl₂Si₂O₈) e que as mais escuras correspondem à diopsite (CaMgSi₂O₆).

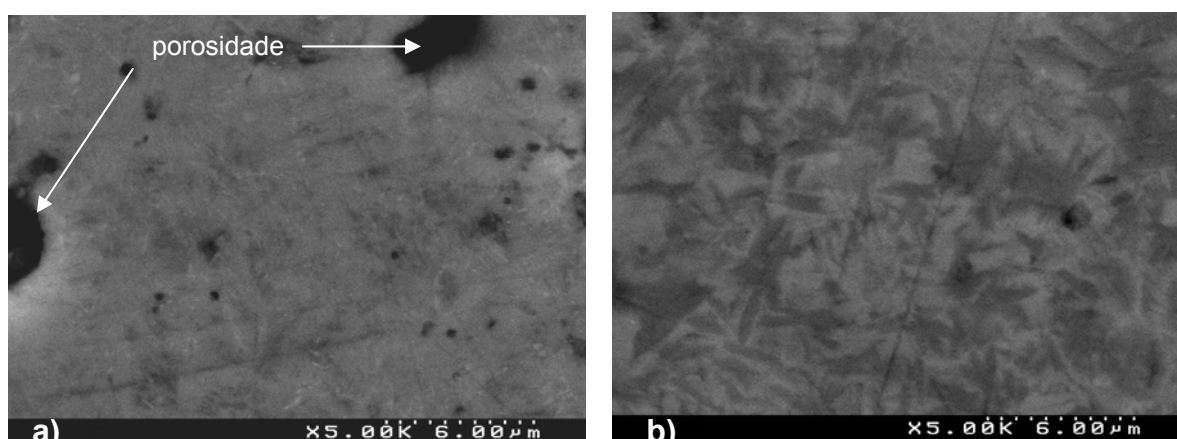


Figura 3.19 – Micrografias obtidas em SEM através de electrões retrodifundidos das amostra vitro-cerâmicas I₁₀ e VI₁₀ tratadas termicamente a 900°C durante 60 min: a) I₁₀ b) VI₁₀.

Observando a Figura 3.19, pode afirmar-se que a amostra I₁₀ é maioritariamente formada por anortite e que a VI₁₀ é formada por anortite e diopsite; encontrando-se estes resultados em plena concordância com a análise semi-quantitativa de fases (Tabela 3.4) onde se verificou que a amostra I₁₀ era 100% anortite e que a VI₁₀ seria constituída por cerca de 75% de anortite e 25% de diopsite.

3.2.5 Caracterização mecânica

Os dados experimentais relativos aos ensaios de resistência à flexão e respectivos desvios padrão encontram-se registados nas Tabelas A2 e A3, em anexo, tendo sido verificado um desvio máximo de $\pm 16,71$ MPa. Na Figura 3.20 encontram-se registados sob a forma de gráfico os resultados obtidos para a resistência à flexão, sendo evidente que resistência à flexão aumenta com o aumento do teor de diopside.

De um modo geral no intervalo de temperaturas 800°C a 850°C as composições obtidas a partir de partículas de menores dimensões (2 μm) possuem valores de resistência à flexão um pouco superiores às obtidas a partir de partículas com maiores dimensões (10 μm). Como referenciado na secção 3.2.3 esta observação fica a dever-se às menores temperaturas de cristalização observadas para os pós mais finos, desta forma, tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 900°C inibem a densificação dos compactos obtidos a partir de partículas de menores dimensões (2 μm) traduzindo em menores valores de resistência à flexão.

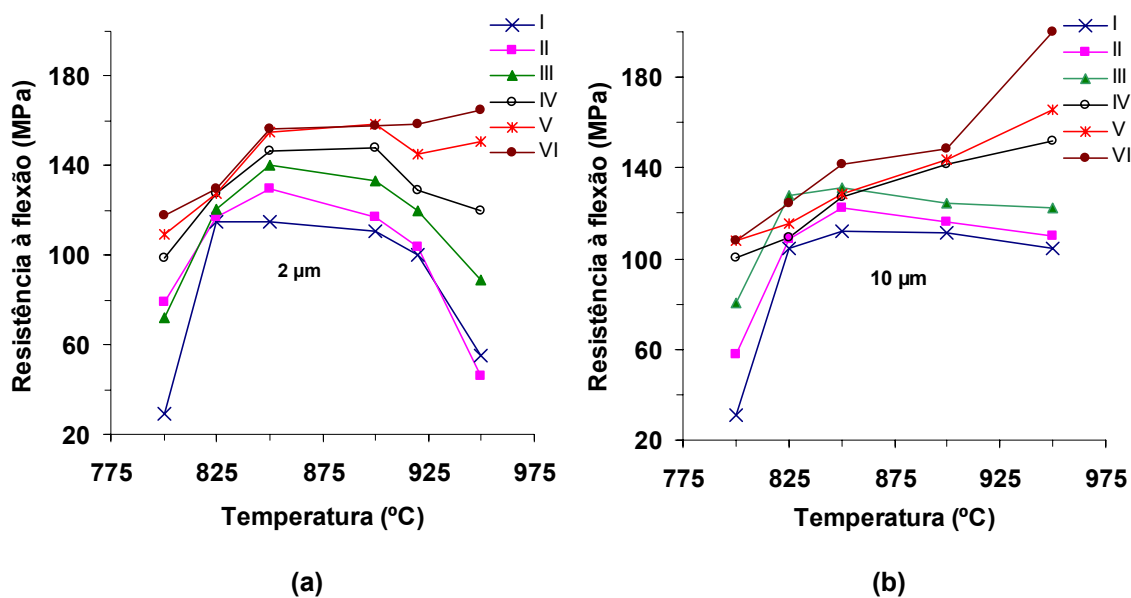


Figura 3.20 - Resistência mecânica à flexão das composições: I, II, III, IV, V e VI; (a) 2 μm , (b) 10 μm .

Independentemente do tamanho inicial de partícula, a resistência a flexão das composições I, II e III aumenta no intervalo de temperaturas compreendido entre 800°C a 850°C, tendendo a diminuir para temperaturas superiores a 900°C. Para $T > 900^\circ\text{C}$ verifica-se um efeito aparente da granulometria, apresentando as amostras I_2 , II_2 e III_2 uma perda de resistência mais acentuada em comparação com as obtidas a partir de partículas de maiores dimensões. Por outro lado, a composição VI mostra um comportamento bem diferente, registando-se um aumento da resistência à flexão com o aumento da temperatura, independentemente do tamanho inicial de partícula. As composições intermédias IV e V, demonstram comportamentos dependentes da granulometria no intervalo de temperaturas estudado, isto é, acima de 900°C a resistência à flexão diminui para partículas de 2 μm , e aumenta no caso de partículas iniciais de 10 μm .

Mais uma vez se verifica nas composições IV e V que existe uma boa correlação entre os valores de a resistência à flexão e os valores de densidade e de retracção linear (secção 2.3.5, Figuras 3.12 e 3.13). Com efeito, acima de 900°C a densidade das amostras mantém-se constante ou diminui consoante o tamanho inicial das partículas é de 10 μm ou de 2 μm , respectivamente.

Como discutido anteriormente, secção 3.2.1.2, a dependência destas propriedades da granulometria do pó inicial está relacionada com o mecanismo de cristalização predominante, e com o facto de a diopside ter uma temperatura de cristalização superior à da anortite. Assim, o grau de densificação e a resistência à flexão são favorecidos nas composições mais ricas em diopside e nas amostras preparadas a partir das partículas mais grossas nas quais predomina o mecanismo de cristalização em volume. Condições experimentais que favoreçam a cristalização superficial inibem o processo de densificação e, conseqüentemente, resultam em valores de resistência à flexão mais baixos.

3.2.6 Microdureza de Vickers

Na Figura 3.21 encontram-se registados os valores das medidas de microdureza das composições vitro-cerâmicas tratadas termicamente a 900°C.

O efeito do tamanho de partícula é bastante evidente, tendo sido registados maiores valores de microdureza para as amostras obtidas através de pós com tamanho de partícula de maiores dimensões (10 µm). Estas também possuem um índice de cristalinidade superior, o que significa que as fases formadas são geralmente mais duras que a fase vítrea mãe, pois os átomos encontram-se organizados de uma forma mais densa e regular. Será também de salientar que o facto de partículas de maiores dimensões (10 µm) originarem cristais de maiores dimensões reduz também a probabilidade de indentar fronteiras de grão, as quais estão associadas a menores durezas.

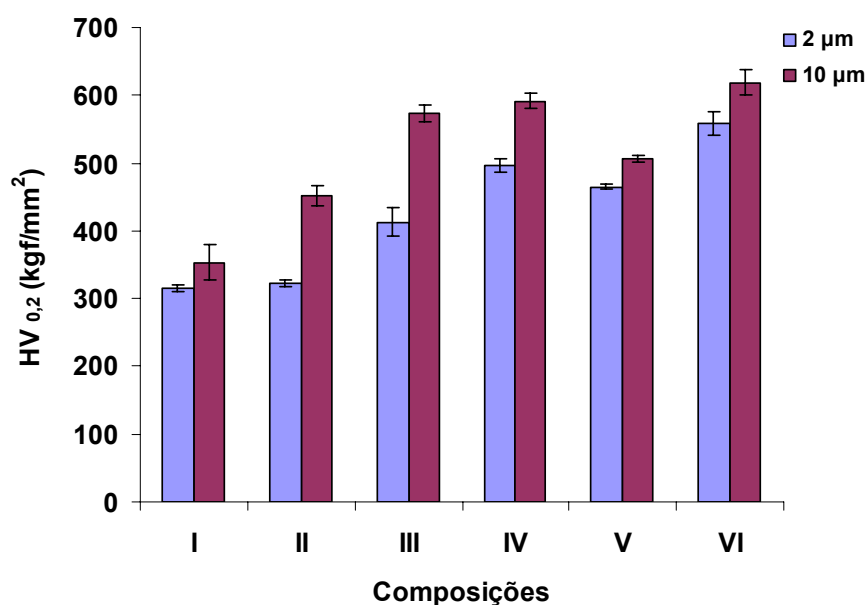


Figura 3.21 – Microdureza de Vickers obtida nas composições I a VI, tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.

À excepção da composição V, independentemente do tamanho de partícula, o aumento do teor de diopsite nas amostras resulta em valores de microdureza mais elevados, o que se encontra em conformidade com os resultados de

resistência à flexão. A composição VI apresenta novamente um aumento da microdureza o qual poderá ser originado pela formação de akermanite.

3.2.7 Durabilidade química

A Tabela 3.6 apresenta os resultados dos testes de durabilidade química das seis composições tratadas termicamente a 900°C durante 60 minutos. As amostras foram imersas em diferentes soluções durante 24h a 95°C. As soluções ácidas (HCl) e básicas (NaOH), possuíam uma concentração de 5 wt.%.

Tabela 3.6 - Durabilidade química, dos compactos vitro-cerâmicos tratados termicamente a 900°C durante 60 min.

Composições	10 μm			2 μm		
	NaOH	H ₂ O	HCl	NaOH	H ₂ O	HCl
	Perda de massa (mg/cm ³)					
I	5.18E-04	5.83E-04	1.86E-01	2.56E-03	8.52E-02	*
II	5.18E-04	5.20E-04	1.82E-01	9.01E-04	7.58E-04	*
III	5.22E-04	5.37E-04	8.19E-02	8.21E-04	9.87E-04	*
IV	6.02E-04	1.65E-03	6.61E-02	7.01E-04	5.79E-04	9.74E-02
V	5.16E-04	6.35E-04	3.19E-02	6.78E-04	5.52E-04	9.42E-02
VI	5.15E-04	1.18E-03	1.03E-02	5.35E-04	6.19E-04	2.55E-02

*amostra totalmente dissolvida

Analisando a Tabela 3.6 facilmente se observa que as perdas de massa são muito insignificantes. Mesmo assim pode afirmar-se que os compactos vitro-cerâmicos produzidas através de partículas com tamanho médio de 2 μm apresentam perdas de massa mais elevadas, por vezes superiores em uma ordem de grandeza, relativamente às mesmas composições obtidas através de partículas de tamanho médio 10 μm .

Como seria de esperar as perdas são superiores em meio ácido, uma vez que os silicatos não possuem uma boa durabilidade química neste meio, chegando mesmo a verificar-se a dissolução total em HCl das composições I, II e III preparadas a partir dos pós com 2 μm .

Na quantificação da durabilidade química é de fundamental importância ter em atenção a natureza das fases cristalinas presentes. Deste modo verifica-se que

da anortite possui uma baixa durabilidade química a valores de pH, reduzidos, e que em meios ácidos a diopside possui uma durabilidade química superior à anortite (solúvel em HCl), pois as perdas em meio ácido reduziram da composição I para a VI⁷⁸.

A menor durabilidade química dos compactos vitro-cerâmicos obtidos a partir de pós com tamanho médio de partícula de 2 μm fica a dever-se principalmente ao maior volume de poros abertos, tal como avaliado através dos estudos de absorção de água, Tabela A.1 e A2, e também ao seu menor grau de cristalinidade (cristais de menor tamanho e, possivelmente, maior quantidade de fase vítrea) como se pode deduzir da comparação dos difractogramas de raios X dos compactos vitro-cerâmicos obtidos a partir de pós com diferentes tamanhos de partículas.

3.3 Estudo da influência do TiO_2 nas propriedades da composição VI_2

Os resultados anteriores mostraram que o mecanismo de nucleação predominante é o que determina em grande medida as propriedades finais dos materiais vitro-cerâmicos. Por isso decidiu-se avaliar os efeitos da adição de diferentes teores de um agente nucleante comum (TiO_2) composição na nucleação e cristalização de amostras preparadas a partir de pós finos derivados da composição VI. Na composição $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$ apenas se substituiu o teor de P_2O_5 (2,02%) pelo mesmo teor de TiO_2 ; as restantes composições foram obtidas pela adição de diferentes teores de TiO_2 (2 wt%, 4 wt% e 8 wt%) à composição VI.

3.3.1 Análises térmicas

3.3.1.1 Análise dilatométrica

Na Figura 3.22 encontram-se registadas as curvas dilatométricas obtidas para as quatro novas composições derivadas da composição VI_2 ($\text{VI}_2\text{-TiO}_2$, $\text{VI}_2\text{-2\%TiO}_2$, $\text{VI}_2\text{-4\%TiO}_2$ e $\text{VI}_2\text{-8\%TiO}_2$). As curvas dilatométricas registadas apresentam um comportamento bastante semelhante ao da amostra VI. Relativamente às amostras VI_2 e $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$ torna-se evidente que a simples substituição de P_2O_5 por TiO_2 resulta em valores de CTE menores, Tabela 3.7. Por outro lado, observa-se que o aumento do teor do TiO_2 (amostras $\text{VI}_2\text{-2\%TiO}_2$, $\text{4\%VI}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{VI}_2\text{-8\%}$) induz uma redução gradual no coeficiente de dilatação térmica, Tabela 3.7.

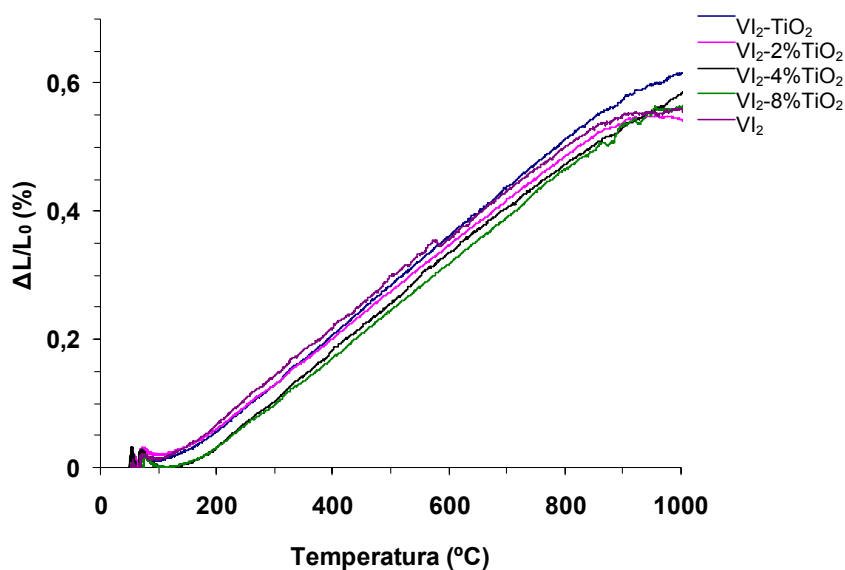


Figura 3.22 - Curvas dilatométricas das amostras $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$, $\text{VI}_2\text{-2\%TiO}_2$, $4\%\text{VI}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{VI}_2\text{-8\%TiO}_2$ e VI_2 ; tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.

Tabela 3.7 - Coeficientes de dilatação térmica das amostras $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$, $\text{VI}_2\text{-2\%TiO}_2$, $4\%\text{VI}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{VI}_2\text{-8\%TiO}_2$ e VI_2 , tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	α ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)				
	VI	$\text{VI}_2\text{-TiO}_2$	$\text{VI}_2\text{-2\%TiO}_2$	$\text{VI}_2\text{-4\%TiO}_2$	$\text{VI}_2\text{-8\%TiO}_2$
100-400	6.79	6.51	6.44	6.04	5.62
100-500	7.15	6.85	6.76	6.36	6.09

3.3.1.2 Análise térmica diferencial

A Figura 3.23 apresenta as curvas de ATD obtidas para as composições: $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$, $\text{VI}_2\text{-2\%TiO}_2$, $4\%\text{VI}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{VI}_2\text{-8\%TiO}_2$ e VI_2 . Comparando as diversas curvas torna-se evidente que o TiO_2 afecta as temperaturas de transição vítrea e de cristalização como se indica na Tabela 3.7.

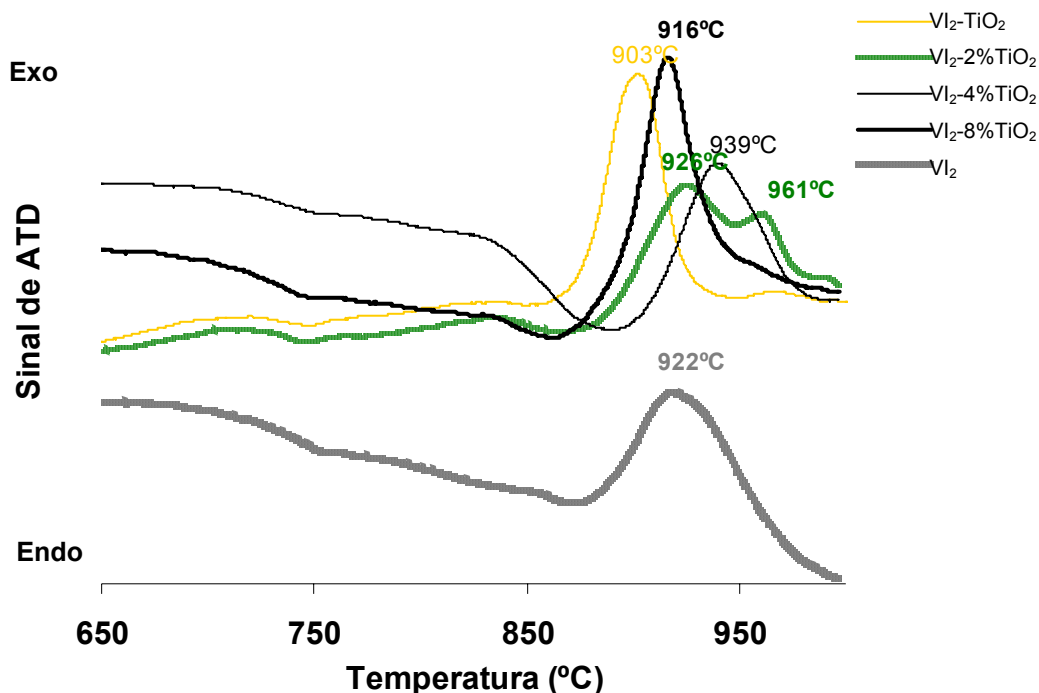


Figura 3.23 - Curvas de ATD para as fritas de vidro moídas das amostras: $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$, $\text{VI}_2\text{-2\%TiO}_2$, $\text{4\%VI}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{VI}_2\text{-8\%TiO}_2$ e VI_2 .

Tabela 3.8 - Temperaturas características obtidas através dos gráficos de ATD para as amostras: $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$, $\text{VI}_2\text{-2\%TiO}_2$, $\text{4\%VI}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{VI}_2\text{-8\%TiO}_2$ e VI_2 .

	VI_2	$\text{VI}_2\text{-TiO}_2$	$\text{VI}_2\text{-2\%TiO}_2$	$\text{VI}_2\text{-4\%TiO}_2$	$\text{VI}_2\text{-8\%TiO}_2$
T_g (°C)	715	705	728	713	698
T_{C1}/T_{C2} (°C)	922	903	926/961	939	916

A substituição na composição VI_2 do nucleante P_2O_5 por TiO_2 , originou reduções da temperatura de transição vítrea de 715°C para 705°C e da temperatura de cristalização de 922°C para 903°C. Estas reduções simultâneas das temperaturas características tornam evidente que o TiO_2 faz com que os processos de nucleação e de difusão de matéria inerente ao crescimento cristalino ocorram a temperaturas mais baixas relativamente ao P_2O_5 .

No caso das composições $\text{VI}_2\text{-2\%TiO}_2$, $\text{4\%VI}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{VI}_2\text{-8\%TiO}_2$, o aumento do teor de TiO_2 também tende a deslocar o pico de cristalização para temperaturas mais baixas. Curioso é o facto de o gráfico de ATD correspondente à $\text{VI}_2\text{-2\%TiO}_2$ apresentar dois picos de cristalização, 922°C e 965°C. Relembrando que a

composição $VI_2-2\%TiO_2$ possui iguais teores de P_2O_5 e TiO_2 (2,02%wt) e que a composição VI_2 apenas apresenta um pico de exotérmico a $925^\circ C$, é possível supor que o aparecimento de dois picos exotérmicos observados para esta composição $VI_2-2\%TiO_2$ se deve ao crescimento de fases cristalinas diferentes, sendo uma delas nucleada preferencialmente pelo P_2O_5 a $922^\circ C$, e a outra nucleada preferencialmente pelo TiO_2 .

3.3.2 Difracção de raios-X

Os difractogramas referentes às composições vitro-cerâmicas VI_2-TiO_2 e VI_2 encontram-se representados na Figura 3.24.

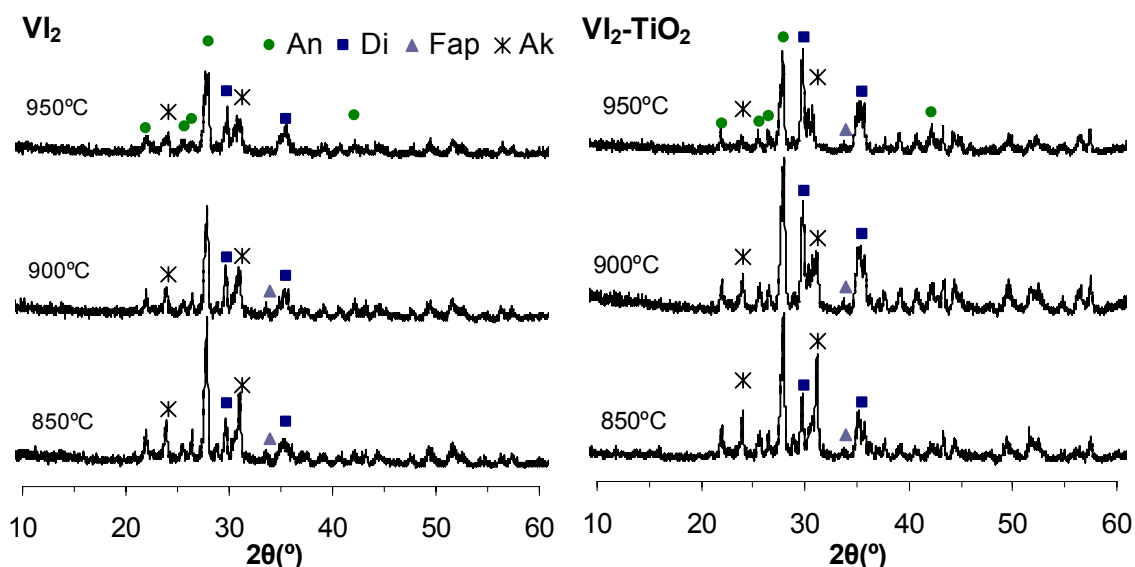


Figura 3.24 - Representação dos difractogramas correspondentes referentes às amostras VI_2 e VI_2-TiO_2 ; tratadas termicamente a $850^\circ C$, $900^\circ C$ e $950^\circ C$ durante 60 min.

A comparação destes difractogramas permite concluir que a substituição total de P_2O_5 por TiO_2 não originou a formação de fases diferentes, embora a composição VI_2-TiO_2 aparente melhor cristalinidade, i.e., picos de difracção mais intensos. Para além desta maior intensidade dos picos de difracção da composição VI_2-

TiO₂, uma observação mais atenta permite concluir que na composição VI₂-TiO₂, a relação entre o pico mais intenso da anortite e o pico mais intenso de diopsite é inferior à mesma relação obtida para composição VI₂. Consultando a Tabela 3.9 observa-se que a adição de TiO₂ na composição VI₂ provoca o aumento da formação de diopsite em detrimento da formação da anortite.

Com o objectivo de ajudar a esclarecer os efeitos da adição de TiO₂, a Figura 3.25 apresenta os difractogramas das amostras VI₂, VI₂-TiO₂, VI₂-2%TiO₂, 4%VI₂-TiO₂ e VI₂-8%TiO₂ tratadas termicamente a 900°C durante 60 min. A comparação destes difractogramas permite concluir uma vez mais que a incorporação de vários teores de TiO₂ na composição VI₂ não origina a formação de novas fases. Também se pode observar que o aumento de teor de TiO₂ induz um deslocamento dos picos de difracção para ângulos 2θ inferiores.

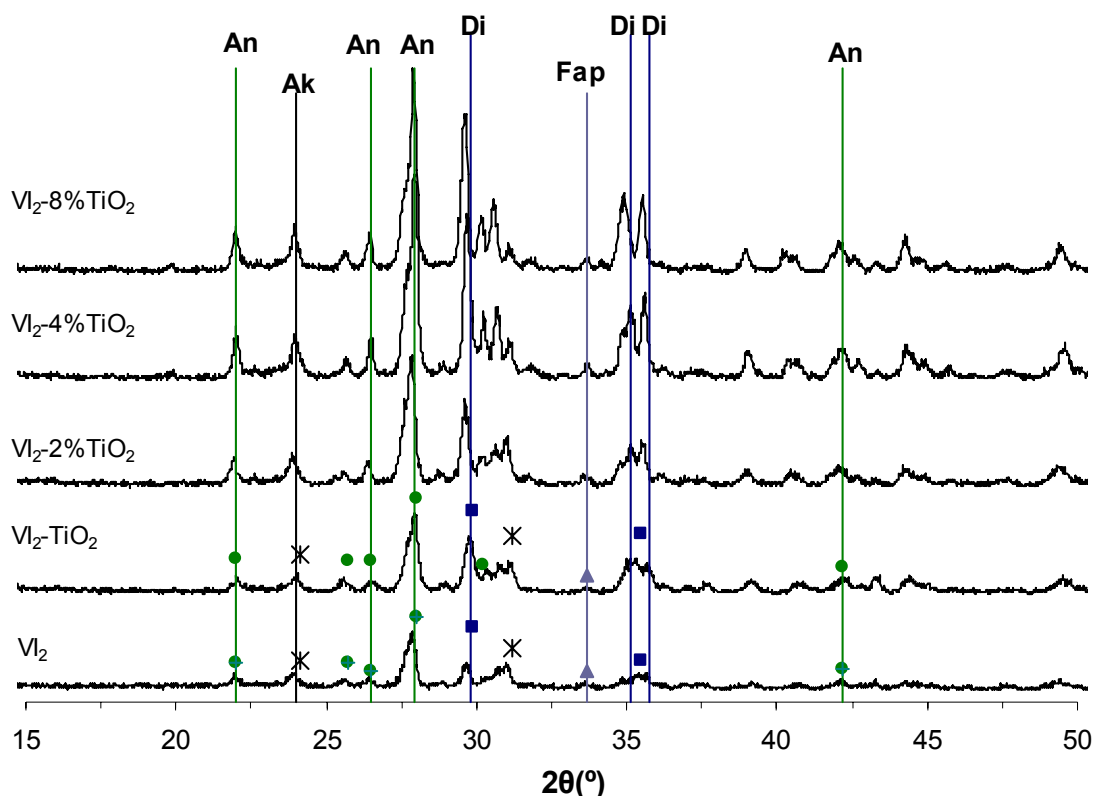


Figura 3.25 - Representação dos difractogramas referentes às amostras VI₂TiO₂, VI₂-2%TiO₂, 4%VI₂-TiO₂, VI₂-8%TiO₂ e VI₂; tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.

A deslocação dos picos de diopside surge assim associada a um aumento significativo do volume da célula unitária da diopside, Tabela 3.9, induzido pelo aumento dos parâmetros de rede como se pode observar Tabela A.5 em anexo.

Tabela 3.9 - Resultados da análise semi-quantitativa de fases e volume das células unitárias das composições: Vl_2 , $\text{Vl}_2\text{-TiO}_2$, $\text{Vl}_2\text{-2\%TiO}_2$, $4\%\text{Vl}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{Vl}_2\text{-8\%TiO}_2$ tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.

Composições	900°C			
	Fases		Volume (\AA^3)	
	An	Di	An	Di
Vl_2	78%	22%	1339(1)	439,0(6)
$\text{Vl}_2\text{-TiO}_2$	64%	36%	1351(1)	440,4(4)
$\text{Vl}_2\text{-2\%TiO}_2$	64%	36%	1344(1)	447,3(2)
$\text{Vl}_2\text{-4\%TiO}_2$	59%	41%	1344(1)	445,2(2)
$\text{Vl}_2\text{-8\%TiO}_2$	68%	32%	1354(1)	443,2(2)

*()- desvio padrão associado do algarismo mais à direita do número.

O aumento do volume da célula unitária de diopside com o aumento do teor de TiO_2 deve-se à substituição do Si^{4+} (raio iónico: $0,40\text{\AA}$), nas posições tetracoordenadas, pelo Ti^{4+} (raio iónico: $0,56\text{\AA}$) o que irá provocar o aumento dos parâmetros de rede (Tabela A.4) e do volume da célula unitária. O deslocamento dos picos de difracção da diopside para menores valores de 2θ é então resultado do aumento dos parâmetros de rede de CaMgTiSiO_6 . Desta forma a composição $\text{Vl}_2\text{-TiO}_2$ apresenta também a possibilidade da formação de uma solução sólida binária de diopside, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaMgTiSiO}_6$, justificando-se os resultados obtidos através da análise semi-quantitativa de fases, Tabela 3.9.

Os resultados anteriores encontram-se em plena concordância com estudos realizados por Birgit Sepp et al.¹⁰¹ nos quais investigou a substituição do Ti^{4+} por Si^{4+} no sistema $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ (CMST), concluindo que a substituição do Ti^{4+} por nas posições tetracoordenadas provoca o aumento dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária da diopside.

3.3.3 Densidade aparente e retracção linear

A Figura 3.26 mostra a evolução dos valores de densidade aparente (determinada pela equação 2.1) das amostras VI_2 , VI_2-TiO_2 , $VI_2-2\%TiO_2$, $4\%VI_2-TiO_2$ e $VI_2-8\%TiO_2$ em função da temperatura. A substituição de P_2O_5 por TiO_2 na composição VI_2 resultou num aumento de densidade, o que está de acordo com o aumento da relação Di/An, Tabela 3.9, uma vez que a densidade da diopsite ($3,22\text{ gcm}^{-3}$) é superior à da anortite ($2,72\text{ gcm}^{-3}$).

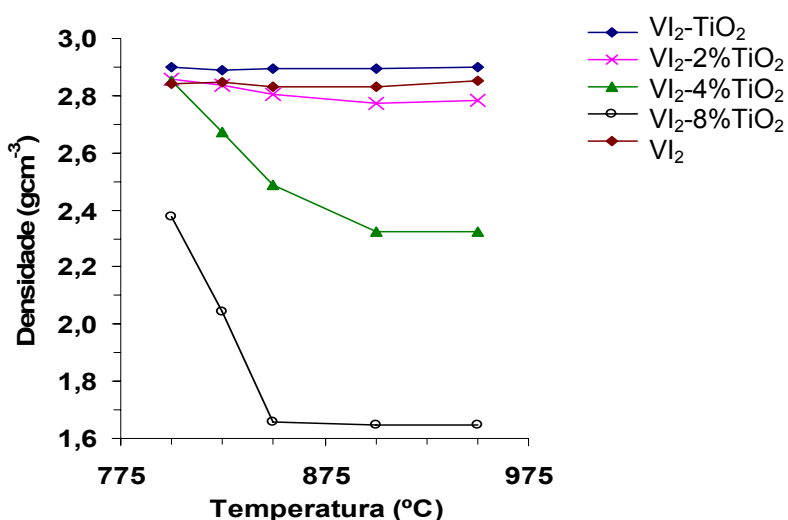


Figura 3.26 - Evolução dos valores de densidade das amostras vitro-cerâmicas VI_2 , VI_2-TiO_2 , $VI_2-2\%TiO_2$, $4\%VI_2-TiO_2$ e $VI_2-8\%TiO_2$ com a temperatura de tratamento térmico durante 60 min.

Os valores de densidade das composições VI_2 e VI_2-TiO_2 mantêm-se aproximadamente constantes ao longo de todo o intervalo de temperatura estudado, ao contrário das restantes composições, $VI_2-2\%TiO_2$, $VI_2-4\%TiO_2$ e $VI_2-8\%TiO_2$, que tendem a diminuir com o aumento da temperatura, sendo as variações drásticas para as duas últimas composições com maiores teores de TiO_2 . Ao abaixamento dos valores de densidade correspondem reduções na retracção linear e aumentos de porosidade, como pode ser observado na Tabela A4.

As variações acentuadas observadas para as composições $\text{VI}_2\text{-4\%TiO}_2$ e $\text{VI}_2\text{-8\%TiO}_2$ poderão estar relacionadas com a quantidade de TiO_2 acima da qual se torna difícil assegurar a estequiometria da solução binária $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaMgTiSiO}_6$, impossibilitando-se assim a formação e sinterização da anterior solução binária no intervalo de temperaturas estudadas.

3.3.4 Caracterização microestrutural

A Figura 3.27 mostra micrografias das superfícies de fractura das amostras VI_2 , $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$, $\text{VI}_2\text{-2\%TiO}_2$, $\text{VI}_2\text{-4\%TiO}_2$, e $\text{VI}_2\text{-8\%TiO}_2$ após tratamento térmico a 900°C durante 60 min.

A amostra VI_2 Figura 3.27 a), apresenta uma microestrutura relativamente densa com alguns cristais, Figura 3.27 b), originou algumas alterações na microestrutura, sendo de realçar a presença de cristais tridimensionais com cerca de $3\text{ }\mu\text{m}$, a par de outros cristais semelhantes aos observados na composição VI_2 . As micrografias referentes às composições $\text{VI}_2\text{-2\%TiO}_2$, $\text{VI}_2\text{-4\%TiO}_2$, $\text{VI}_2\text{-8\%TiO}_2$ evidenciam um aumento gradual da porosidade consoante o seu enriquecimento em TiO_2 . Este aumento gradual de porosidade justifica os valores reduzidos de densidade registados nas composições $\text{VI}_2\text{-4\%TiO}_2$ e $\text{VI}_2\text{-8\%TiO}_2$.

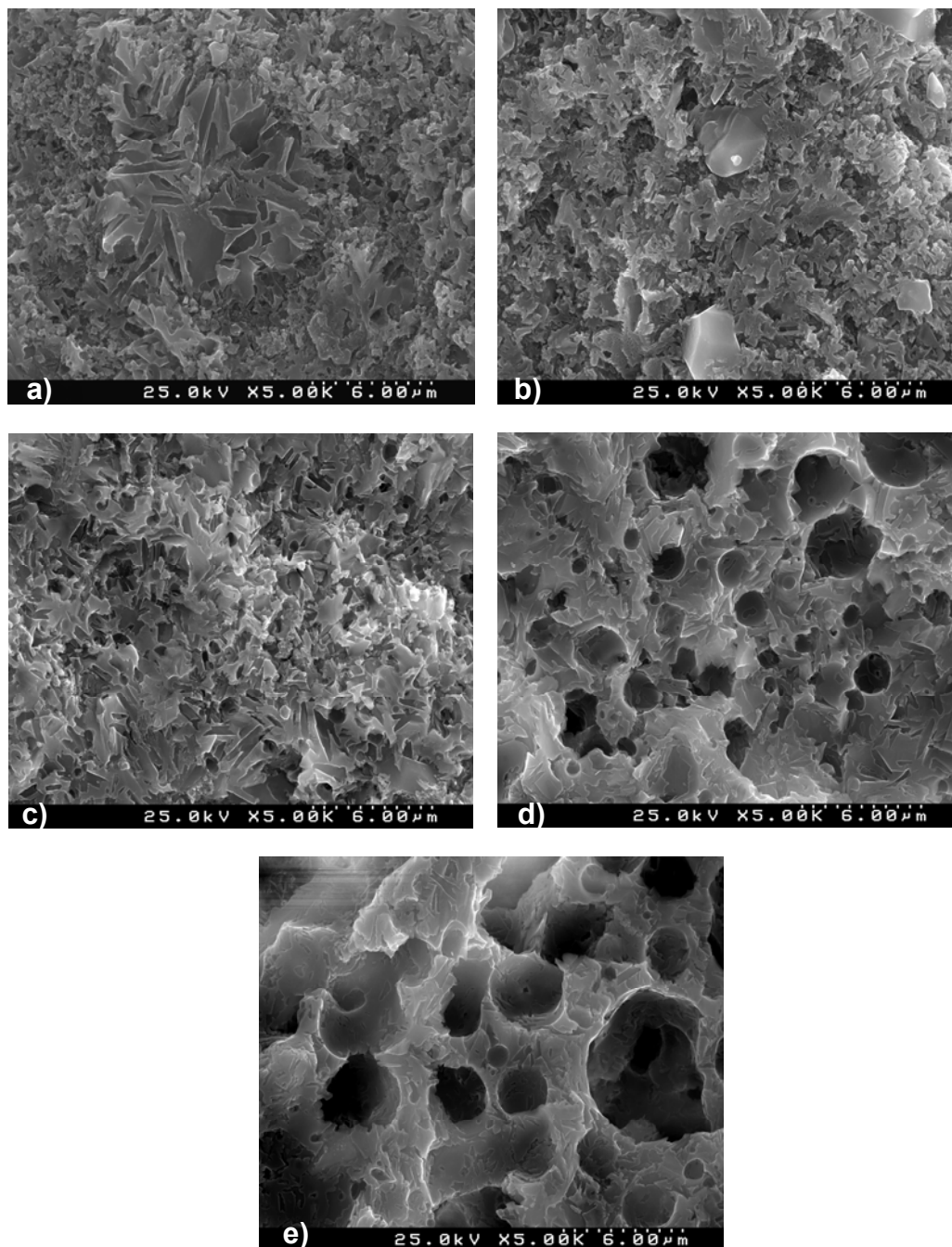


Figura 3.27 - Micrografias das superfícies de fractura de amostras tratadas termicamente a 900°C durante 60 min: a) VI_2 ; b) $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$; c) $\text{VI}_2\text{-2\%TiO}_2$; d) $\text{VI}_2\text{-4\%TiO}_2$; e) $\text{VI}_2\text{-8\%TiO}_2$.

3.3.5 Ensaio de resistência mecânica à flexão

A Figura 3.28 mostra que os valores de resistência mecânica à flexão da composição VI_2 aumentam com a temperatura atingido o seu máximo ($165 \pm 6,67$ MPa) a 950°C . As composições $VI_2\text{-TiO}_2$, $VI_2\text{-2\%TiO}_2$, $VI_2\text{-4\%TiO}_2$ apresentam entre si uma evolução idêntica. A uma redução inicial se segue uma tendência para o aumento, embora os valores tendam a diminuir à medida que o teor de TiO_2 aumenta. De entre todas as amostras, foi na $VI_2\text{-2\%TiO}_2$ que se registou o valor mais elevado de resistência à flexão ($173 \pm 13,42$ MPa). Na Tabela A.4, em anexo, encontram-se registados os valores de resistência à flexão com os respectivos desvios padrão.

À excepção da composição $VI_2\text{-8\%TiO}_2$, todas as outras apresentam valores semelhantes de resistência em flexão a cerca de 825°C , divergindo depois com o aumento da temperatura.

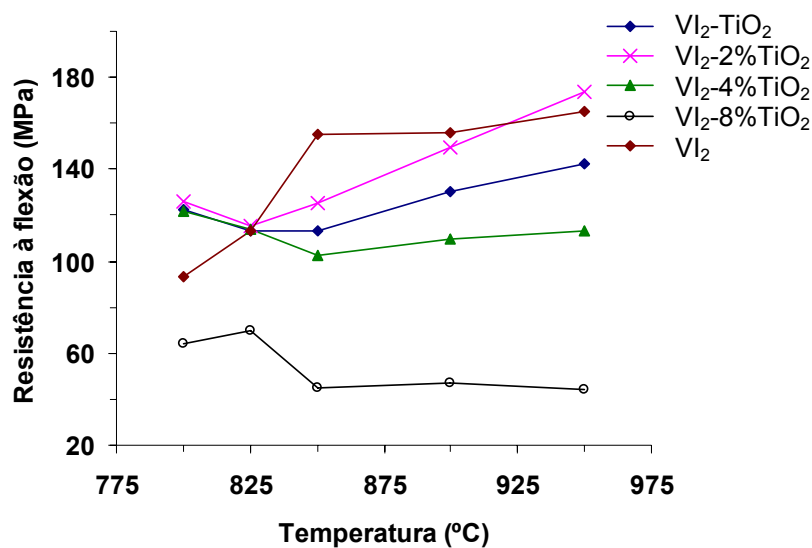


Figura 3.28 - Evolução dos valores de resistência mecânica à flexão das amostras vitro-cerâmicas: VI_2 , $VI_2\text{-TiO}_2$, $VI_2\text{-2\%TiO}_2$, $4\%VI_2\text{-TiO}_2$, e $VI_2\text{-8\%TiO}_2$ tratadas termicamente a 800, 825, 850, 900 e 950°C durante 60 min.

A evolução dos valores de resistência mecânica à flexão em função do teor de TiO_2 pode ser facilmente interpretada com base nos resultados da análise microestrutural (secção 3.3.4). Com efeito, o enriquecimento das composições em TiO_2 provocou o aparecimento de poros facilitando a propagação de fissuras.

O valor mais elevado de resistência mecânica à flexão registado para a composição $\text{Vl}_2\text{-2\%TiO}_2$ poderá estar relacionado com a sua microestrutura relativamente densa e homogénea, formada por cristais de pequenas dimensões (Figura 3.28 c). Por outro lado, os menores valores de resistência mecânica à flexão (≈ 44 MPa) registados para a composição $\text{Vl}_2\text{-8\%TiO}_2$ no intervalo de temperaturas entre 850 e 950°C podem atribuir-se a elevadas fracções de porosidade aberta (Figura 3.28 e).

3.3.6 Microdureza de Vickers

Segundo a Figura 3.29 a substituição total de P_2O_5 por TiO_2 na composição VI originou um aumento substancial da microdureza. Ao longo da secção 3.4 verificou-se que a amostra VI_2-TiO_2 possuía maiores quantidades de diopside (64% An e 36% Di) relativamente à amostra VI_2 (78% An e 22% Di), para além de valores de densidade e de cristalinidade mais acentuados. Deste modo a relação entre os valores de microdureza das amostras VI_2 e VI_2-TiO_2 encontram-se em conformidade com os estudos anteriormente realizados, onde se constatou que o enriquecimento das composições em diopside provoca o aumento da microdureza, à excepção da composição V.

O aumento de TiO_2 na composição VI_2 traduziu-se numa redução nos valores de microdureza observados, o que seria de esperar, uma vez que se verificou um aumento da porosidade nas amostras da composição VI_2 enriquecidas em TiO_2 .

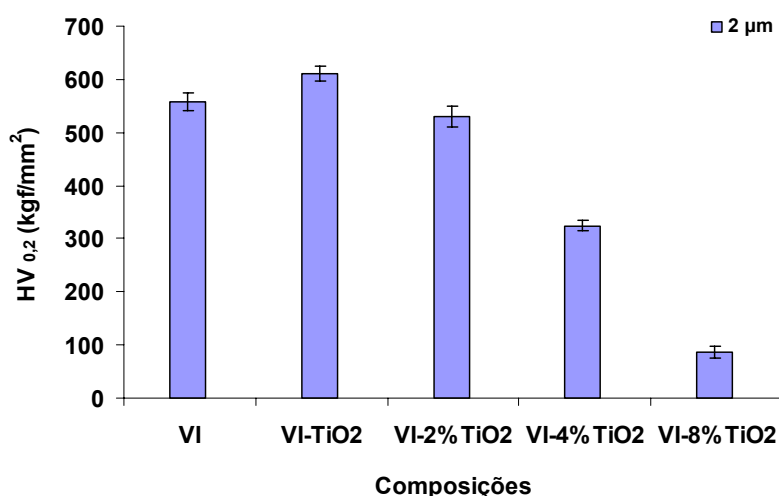


Figura 3.29 – Microdureza de Vickers obtida nas composições VI_2 , VI_2-TiO_2 , $VI_2-2\%TiO_2$, $VI_2-4\%TiO_2$ e $VI_2-8\%TiO_2$ tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.

3.3.7 Durabilidade química

A Tabela 3.10 resume os resultados dos testes de durabilidade química das composições VI_2 , VI_2-TiO_2 , $VI_2-2\%TiO_2$, $4\%VI_2-TiO_2$ e $VI_2-8\%TiO_2$ após imersão em diferentes soluções durante 24 h a 95°C. As soluções ácidas (HCl) e básicas (NaOH) possuíam uma concentração de 5 wt. %.

Tabela 3.10 - Durabilidade química das amostras VI_2 , VI_2-TiO_2 , $VI_2-2\%TiO_2$, $4\%VI_2-TiO_2$ e $VI_2-8\%TiO_2$ tratadas termicamente 900 durante 60 min.

Composições	NaOH	H ₂ O	HCl
	Perda de massa (mg/cm ³)		
VI	5.35E-04	6.19E-04	2.55E-02
VI_2-TiO_2	5.57E-04	5.12E-04	1.45E-02
$VI_2-2\%TiO_2$	4.69E-04	4.95E-04	1.91E-02
$VI_2-4\%TiO_2$	1.08E-05	1.04E-03	2.83E-02
$VI_2-8\%TiO_2$	1.28E-02	9.52E-03	2.47E-02

Estes resultados permitem concluir que todas as composições testadas apresentam menor durabilidade química em meio ácido, atribuível à fraca durabilidade química da anortite quando em contacto com HCl.

A substituição de P_2O_5 por TiO_2 parece não alterar a durabilidade química da composição VI_2 . Contudo nas composições $VI_2-2\%TiO_2$, $4\%VI_2-TiO_2$ e $VI_2-8\%TiO_2$ o aumento do teor de TiO_2 provoca uma redução na durabilidade química, facto que poderá estar relacionado com o concomitante aumento da porosidade (secção 3.3.5).

3.4 Caracterização da cinética de cristalização das composições: VI_2 , VI_{10} e VI_2-TiO_2

De seguida são apresentados e discutidos os resultados referentes ao estudo da cinética de cristalização das composições VI_2 , VI_{10} e VI_2-TiO_2 . A determinação do mecanismo de cristalização é realizada assumindo que a nucleação ocorre ao mesmo tempo que a cristalização, tendo os índices sido caracterizados segundo Park H. C. et al.³².

3.4.1 Análise termo diferencial

Na Figura 3.30 torna-se evidente que a velocidade de aquecimento influencia a temperatura à qual se verifica os máximos atingidos (T_C), aparecendo os máximos centrados a valores de temperatura crescentes com o aumento da velocidade de aquecimento, Tabela 3.11

Como seria de esperar, observam-se valores superiores de T_C para as partículas de 10 μm . Este fenómeno encontra-se associado à transferência de calor através dos pós de vidro, sendo que partículas de maiores dimensões oferecem maior resistência à difusão do calor pois apresentam uma área específica menor.

Verifica-se também uma forte dependência da intensidade e da largura dos picos exotérmicos quer do tamanho de partícula, quer da velocidade de aquecimento. O aumento da velocidade de aquecimento induz um aumento da largura da base e na intensidade dos picos, uma vez que os gradientes de temperatura na amostra intensificam-se com o elevar da taxa de aquecimento, sendo o gradiente térmico tanto mais intenso quanto maior for a resistência oferecida pelas partículas à transferência de calor⁹⁴.

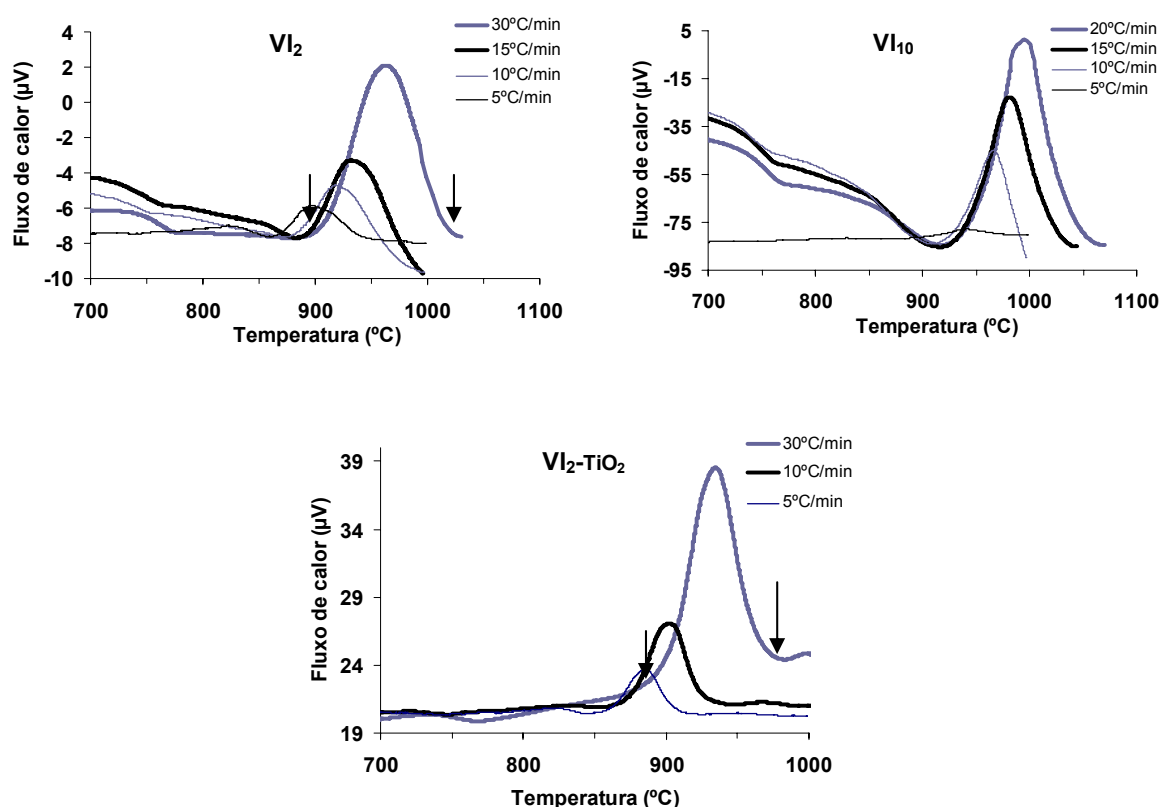


Figura 3.30 - Curvas de ATD obtidas a várias taxas de aquecimento para as fritas moídas das composições VI_2 , VI_{10} e VI_2-TiO_2

Tabela 3.11 - Apresentação das temperaturas de cristalização para as composições VI_2 , VI_{10} e VI_2-TiO_2 a diferentes taxas de aquecimento.

β (°C/min)	5	10	15	20	30
VI_2	899°C	922°C	932°C	---	964°C
VI_{10}	943°C	966°C	982°C	996°C	---
VI_2-TiO_2	835°C	903°C	---	---	935°C

Comparando as curvas obtidas para as composições VI_2 e VI_2-TiO_2 , estas sugerem que a substituição do P_2O_5 por TiO_2 melhora a condutividade térmica do material, uma vez que a base dos picos exotérmicos correspondentes à cristalização da VI_2-TiO_2 apresentam uma menor amplitude comparativamente aos da composição VI_2 (veja-se, por exemplo, as curvas obtidas a 30°C/min).

O deslocamento dos picos de cristalização para a direita com o aumento da taxa de aquecimento deve-se ao atraso com que o fluxo de calor chega ao interior das

partículas, sendo provável que o fenómeno de cristalização ocorra à superfície. O mecanismo de cristalização predominante (superficial, ou em volume) depende de outros factores, nomeadamente da composição e da área específica dos pós de partida. Os estudos cinéticos que se seguem visam identificar os mecanismos de cristalização predominantes nos sistemas estudados.

3.4.2 Determinação da energia de activação de Kissinger

De acordo com a expressão (1.12) e recorrendo aos resultados na Figura 3.31, determinaram-se as energias de activação de Kissinger, à semelhança dos estudos realizados por Clupper D. C et al.⁶². As energias de activação de Kissinger, E_{CK} , para as composições VI_2 , VI_{10} e VI_2-TiO_2 assumem os seguintes valores 186,189 e 231 kJ/mol, respectivamente.

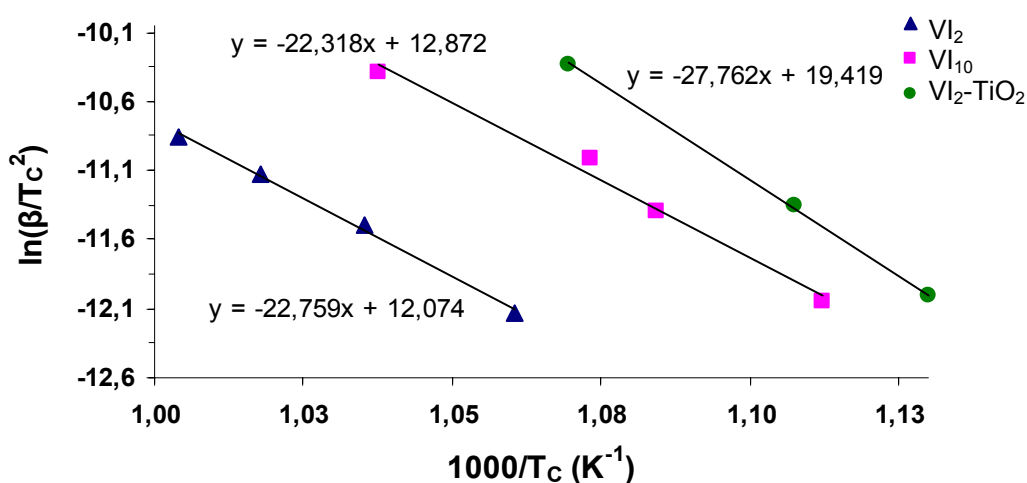


Figura 3.31 - Determinação da energia de activação de Kissinger para as composições VI_2 , VI_{10} e VI_2-TiO_2 .

Como seria de esperar as partículas de maiores dimensões possuem também uma maior energia de activação, sendo a composição VI_2-TiO_2 a que requer maior energia de activação de Kissinger.

Sabendo que os mecanismos de difusão de matéria (difusão em volume e difusão em fronteira de grão) são os que mais contribuem para a densificação e os que requerem maiores energias de activação, e que as amostras VI_2 possuem densidades mais baixas do que as amostras VI_{10} , é razoável admitir-se que os mecanismos densificantes deverão ocorrer mais facilmente nestas últimas amostras. Esta hipótese poderá também ser válida para o caso das amostras VI_2-TiO_2 em que o P_2O_5 da composição VI_2 foi substituído por TiO_2 , provocando um aumento da energia de activação de 186 para 231 kJ/mol, uma vez que esta substituição se saldou por valores de densidade mais elevados relativamente à composição VI_2 .

Considerando que as análises térmicas foram realizadas em condições não isotérmicas, os valores de energias de activação só poderão ser considerados cientificamente correctos se a cristalização em superfície for o mecanismo de cristalização predominante, $n=m=1$, o que se encontra em acordo com a bibliografia^{29,32,62}.

3.4.3 Determinação da fracção cristalizada e do índice de Avrami através do método de Ozawa.

A Figura 3.32 representa a dependência da fracção cristalizada das composições VI_2 , VI_{10} e VI_2-TiO_2 consoante a velocidade de aquecimento usada.

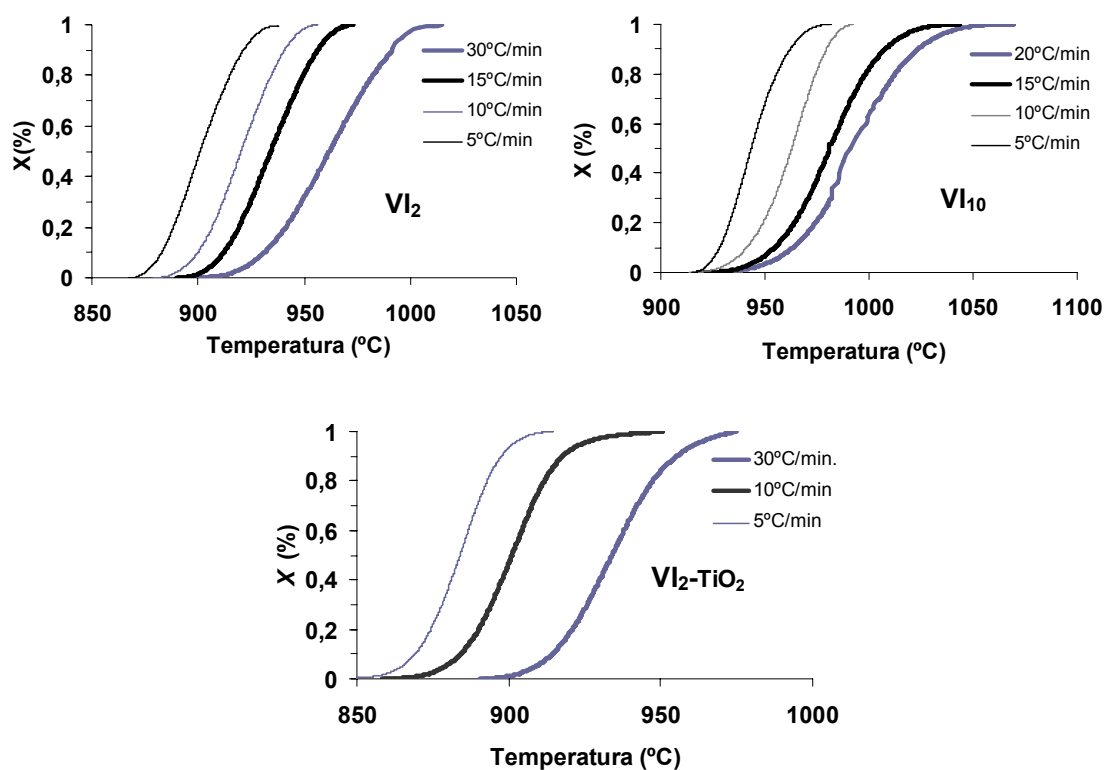


Figura 3.32 - Determinação da fracção cristalizada para as composições VI_2 , VI_{10} e VI_2-TiO_2 a várias velocidades de aquecimento.

Como seria de esperar o aumento da velocidade de aquecimento torna as curvas de cristalização mais longas, induzindo um aumento no intervalo de temperaturas em que ocorre cristalização.

Através das curvas anteriores é possível traçar uma função que representa a dependência da fracção cristalizada em função da velocidade de aquecimento a uma temperatura constante, método de Ozawa ^{62,95}. As linearizações resultantes são apresentadas na Figura 3.33.

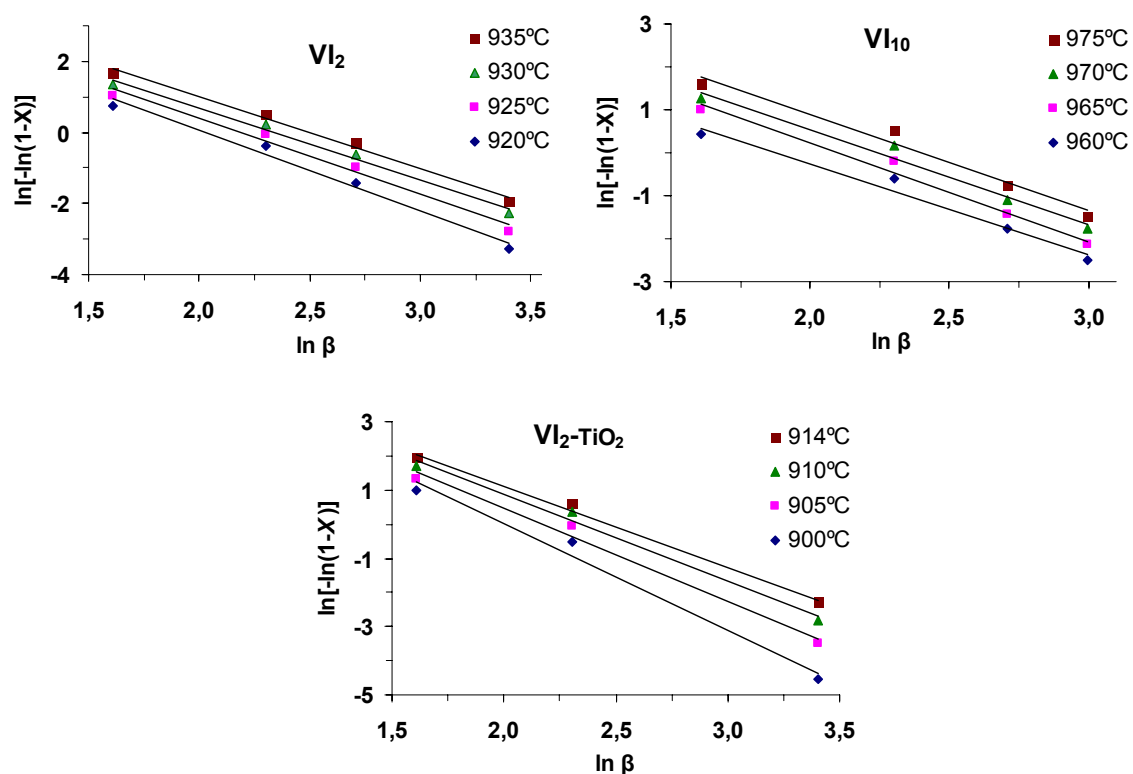


Figura 3.33 - Determinação do índice de Avrami através do método de Ozawa a diferentes temperaturas, para as composições VI_2 , VI_{10} , VI_2-TiO_2 .

Dos declives negativos das linearizações representadas na Figura 3.33 podem retirar-se os índices de Avrami, Tabela 3.12.

Tabela 3.12 – Índices de Avrami calculados através do método de Ozawa para as composições VI_2 , VI_{10} , VI_2-TiO_2 .

VI_2					
Temperatura (°C)	935	930	925	920	$n_{\text{médio}}$
n	2.01	2.02	2.13	2.26	2.11
VI_{10}					
Temperatura (°C)	975	970	965	960	$n_{\text{médio}}$
n	2.24	2.22	2.28	2.10	2.21
VI_2-TiO_2					
Temperatura (°C)	900	905	910	914	$n_{\text{médio}}$
n	3.10	2.70	2.55	2.38	2.68

Consultando a Tabela 3.12 facilmente se verifica que a média dos índices de Avrami para as amostras VI_2 e VI_{10} é aproximadamente 2 e para a VI_2 -TiO₂ é cerca de 3.

Os diferentes índices de Avrami obtidos a diferentes temperaturas indicam que o processo de nucleação é dependente do tempo e, portanto, da velocidade de aquecimento. Sob velocidades de aquecimento elevadas a amostra permanece pouco tempo no intervalo de temperatura no qual se processa a nucleação, formando-se um número reduzido de núcleos. Velocidades de aquecimento baixas induzem nucleação extensiva possibilitando a nucleação de cristais em volume, acabando por se verificar o aumento do índice de Avrami, o que foi também verificado por Kamarov A. et al.⁹⁴ em estudos realizados com o objectivo de estudar a influência que o tempo de nucleação exerce na energia de activação para a cristalização em tratamentos não isotérmicos.

Apesar da cristalização superficial ($n=m=1$) ser comum nestes sistemas, como se pode inferir por a localização dos picos exotérmicos da cristalização apresentarem uma certa dependência relativamente ao tamanho médio de partícula, os índices de Avrami calculados ($n_{\text{médio}} \sim 2$ e $n_{\text{médio}} \sim 3$) sugerem que a cristalização não é dominada apenas pela cristalização superficial.

3.4.4 Determinação da energia de activação para o crescimento de cristais

Nesta secção será calculada a energia de activação para o crescimento de cristais, E_g , de acordo com a equação (1.17). Esta é um desenvolvimento da equação de Kissinger de forma a possibilitar o cálculo de energias de activação para o crescimento de cristais em estudos não isotérmicos, nos quais os fenómenos de nucleação e cristalização podem ocorrer simultaneamente. Com o objectivo de reduzir a influência da nucleação na determinação do índice que define o mecanismo de cristalização recorreu-se às médias dos índices de

Avrami, apresentados na Tabela 3.12, recalculando-se então um novo índice de dimensionalidade, m ($m=n-1$), Tabela 3.13.

Tabela 3.13 – Índices de Avrami, n , e determinação do índice de dimensionalidade, m , para as composições VI_2 , VI_{10} , VI_2-TiO_2 .

Composição					
VI_2		VI_{10}		VI_2-TiO_2	
n	m	n	m	n	m
2.11	1.11	2.21	1.21	2.68	1.68

Calculado o índice m , é possível determinar a energia de activação para o crescimento de cristais sem contribuições do processo de nucleação segundo a equação (1.17) desenvolvida por Matusika e Sakka^{64,32}.

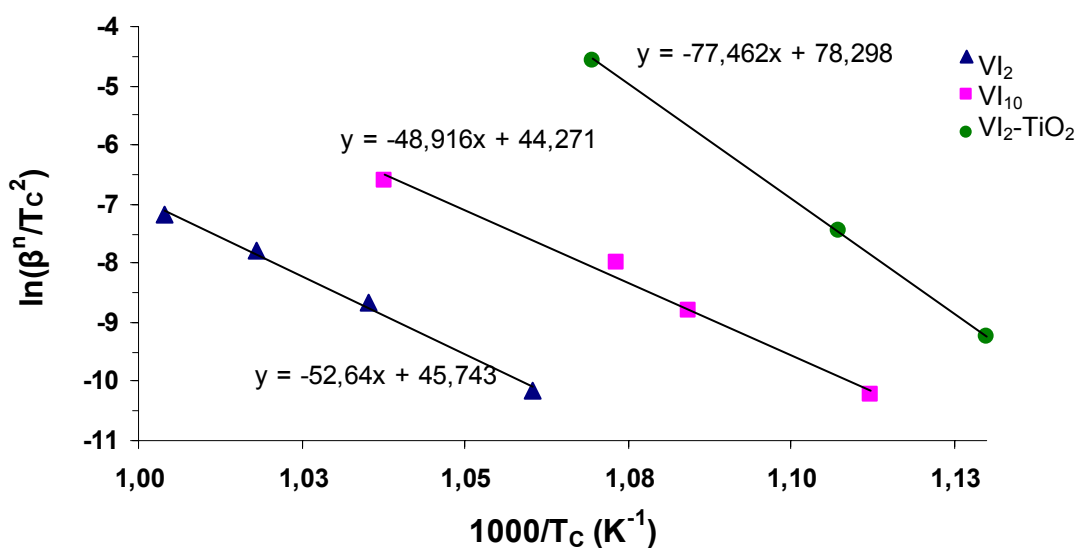


Figura 3.34 - Determinação da energia de activação para o crescimento de cristais, para as composições VI_2 , VI_{10} e VI_2-TiO_2 , recorrendo à equação de Kissinger modificada.

Retirando o valor do declive para cada uma das linearizações presentes na Figura

3.34 e sabendo que este toma o valor de $-\frac{mE_g}{R}$, facilmente se verifica que os

valores de energia de activação, E_g , para o crescimento de cristais para as composições VI_2 , VI_{10} e VI_2-TiO_2 são 370, 372 e 380 kJ/mol, respectivamente.

Através dos valores de E_g para o crescimento de cristais, podem calcular-se os índices de Avrami através da expressão desenvolvida por Augis e Bennet, equação (1.18) 62.

Tabela 3.14 - Índices de Avrami calculados para as composições VI_2 , VI_{10} , VI_2-TiO_2 , recorrendo à equação desenvolvida por Augis e Bennet ⁶².

β (°C/min)	5	10	15	20	30	$n_{\text{médio}}$
VI_2						
n	2,39	1,94	2,14	--	1,45	1,98
VI_{10}						
n	2,74	2,16	1,83	1,70	--	2,11
VI_2-TiO_2						
n	2,52	2,62	--	--	2,51	2,55

Apesar de não se observarem grandes diferenças entre os índices de Avrami apresentados na Tabela 3.13 e na Tabela 3.14, retira-se que os índices de Avrami calculados através da equação desenvolvida por Augis e Bennet⁶² são um pouco inferiores aos índices de Avrami. Estas diferenças podem estar relacionadas com o fenómeno de nucleação, isto é os índices de Avrami calculados através da equação de Ozawa poderão possuir uma maior contribuição da nucleação que os índices de Avrami calculados através da equação de Augis-Bennet que recorreu à energia de activação E_g .

As energias de activação calculadas encontram-se em conformidade com os valores disponíveis na bibliografia para composições vitro-cerâmicas. Contudo os valores registados são pouco inferiores aos valores determinados em estudos semelhantes. Ren-Guan Duan et al. ⁹⁶ concluíram que a energia de activação para a cristalização do vidro (42 wt.% $CaCO_3$; 20 wt.% Al_2O_3 ; 57 wt.% SiO_2) é cerca de 348 kJ/mol; C. Leonlli et al.²⁹ determinaram uma energia de activação de 505 kJ/mol para a composição An50-Dn50 partindo de pós com tamanho médio de partícula <20 μm .

Relativamente aos mecanismos de cristalização presentes é possível admitir que mais do que um mecanismos de cristalização se encontra activo nas composições VI_2 , VI_{10} , VI_2-TiO_2 , tendo a cristalização superficial sido já evidenciada através das

análises de ATD. Segundo os parâmetros de cristalização calculados, e tendo em consideração o estudo realizado por Park H. C. et al.³², as composições onde o parâmetro m assume os valores de 1.1 e 1.21 (VI_2 e VI_{10}) evidenciam a predominância de cristalização superficial.

Por outro lado a composição $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$ poderá também apresentar cristalização a 2 dimensões uma vez que se obteve nesta composição $m=1,6$. A ocorrência de cristalização a três dimensões na composição $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$ é também provável uma vez que se observam cristais tridimensionais na sua microestrutura, Figura 3.35.

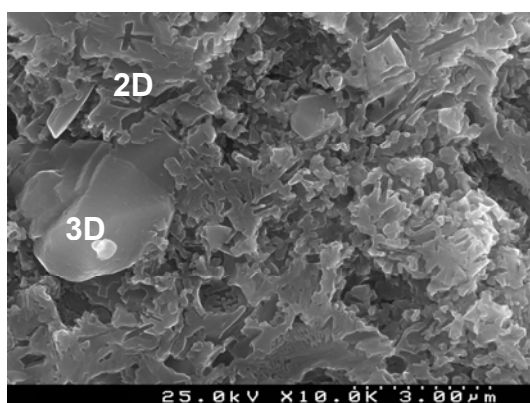


Figura 3.35 - Micrografia da amostra $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$ tratada termicamente a 900°C durante 60 min.

3.5 Propriedades dieléctricas

Na presente secção serão discutidos os resultados de caracterização dieléctrica dos compactos vitro-cerâmicos tratados termicamente a 900°C. Os testes de rigidez dieléctrica foram realizados à temperatura ambiente.

3.5.1 Rigidez dieléctrica

Na Tabela 3.15 observa-se que as amostras I₂, II₂, III₂ e VI₂ apresentam valores semelhantes de rigidez dieléctrica, verificando-se uma ligeira melhoria para as amostras IV₁₀, V₁₀ e VI₁₀.

Os compactos vitro-cerâmicos obtidos através de partículas com cerca de 2 µm apresentam valores de rigidez dieléctricas inferiores aos obtidos através de partículas com cerca de 10 µm (ex.: VI₂ e VI₁₀). Esta observação poderá ser causada pela maior densidade e cristalinidade associadas às composições obtidas a partir de partículas com tamanho médio de 10 µm. Uma maior cristalinidade provoca um aumento da densidade de interfaces amorfo/cristalino, sendo estas interfaces as grandes responsáveis pelo fenómeno de armadilhamento de cargas. Logo a abundância de interfaces irá reduzir o número de portadores de cargas livres disponíveis para a condução e por sua vez para iniciar uma ruptura dieléctrica através de uma avalanche de portadores de cargas.

Tabela 3.15 - Valores experimentais obtidos nos ensaios de rigidez dieléctrica efectuados nos compactos vitro-cerâmicos tratatados termicamente a 900°C durante 60 min.

Composição	RD (KV/cm)
I ₂	155,80
II ₂	148,44
III ₂	151,85
VI ₂	158,97
IV ₁₀	165,35
V ₁₀	169,96
VI ₁₀	167,36
VI ₂ -TiO ₂	183,49
VI ₂ -2%TiO ₂	140,00
V ₂ -4%TiO ₂	143,36

O valor mais elevado de rigidez dielétrica foi registado para a composição $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$, tal facto poderá ser interpretado através da sua densa microestrutura, uma vez que esta possui pequenos cristais, elevado grau de cristalinidade e fracção de poros reduzida. Estas características microestruturais reduzem a possibilidade de se formarem gradientes de campos eléctricos locais capazes de gerar carga espacial disponível para iniciar a propagação do canal de condução que culminará na ruptura dielétrica. Por fim, a adição de TiO_2 na composição $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$ não se mostrou vantajosa o que poderá ser explicado pelo aumento de porosidade associado à adição de TiO_2 .

3.5.2 Permitividade dielétrica

3.5.2.1 Composições I a VI tratadas termicamente a 900°C

A Figura 3.36 apresenta os resultados obtidos quando medidas as permitividades dielétricas no intervalo de 250 MGz a 3 GHz nas composições I a VI, sinterizadas a 900°C.

Como introduzido na secção 2.3.13.2, o método utilizado nesta caracterização não é o mais indicado para analisar a parte imaginária da permitividade, ϵ'' , a qual se encontra relacionada com a perdas por efeitos de Joule. Contudo, à excepção da composição V, os resultados sugerem que os vitro-cerâmicos produzidos a partir de pós mais finos apresentam perdas ligeiramente superiores aos produzidos a partir de pós mais grossos, 10 μm . Tendo presente que a fase vítrea está associada a perdas dielétricas, a anterior afirmação poderá dever-se ao menor grau de cristalinidade que os vitro-cerâmicos obtidos através de pós finos possuem comparativamente aos obtidos através de pós mais grossos, facto discutido na secção 3.3.

Relativamente à parte real da permitividade, ϵ' , os valores oscilam entre 5 e 7,25. As composições I e II originadas a partir de pós finos, maioritariamente formadas por anortite, apresentam valores de permitividade relativa inferiores aos das amostras das mesmas composições mas produzidas a partir de pós mais

grossos, 10 μm . Verifica-se o comportamento oposto nas composições III, IV e V, as quais já apresentam traços de diopside bem desenvolvidos.

Por outro lado, a composição VI apresenta um comportamento qualitativo semelhante às composições I e II, apresentando VI_2 uma permitividade relativa superior a VI_{10} . Esta observação poderá resultar da presença de akermanite nesta composição, ou também do facto de ser a única das seis composições à qual não foi adicionado B_2O_3 .

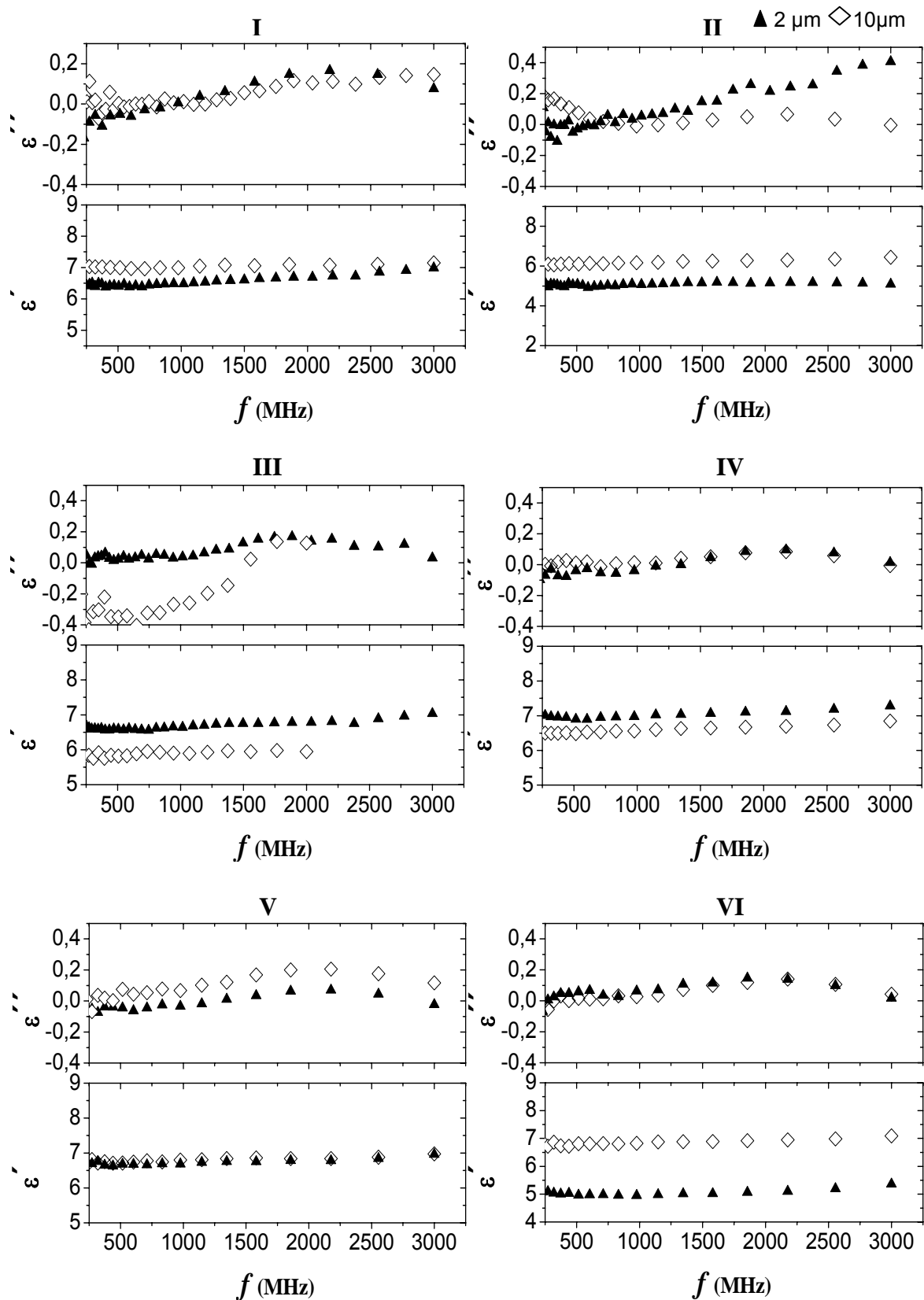


Figura 3.36 – Permittividades obtidas a 25°C no intervalo 250 MHz a 3 GHz para as composições vitro-cerâmicas I a VI, tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.

A Figura 3.37 apresenta os resultados de permitividade relativa e tangente de perda medidos a 2,5 GHz.

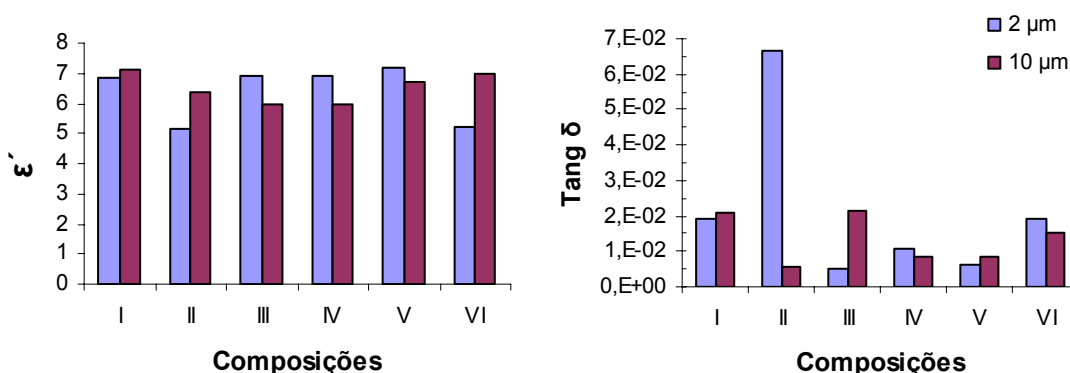


Figura 3.37 – Histogramas representativos das propriedades dielétricas obtidas a 2,5 GHz a 25°C nas composições I a VI sinterizadas a 900°C.

Como se pode verificar na figura anterior, Figura 3.37, todas as composições apresentam valores de permitividade no intervalo de 4 a 10. Contudo, devido aos valores um pouco elevados da parte imaginária, ϵ'' , os valores da tangente de perda são também um pouco elevados comparativamente ao valor obtido para a $\text{Tan}\delta$ da alumina ($5\text{E-}4$ a 2 GHz), Tabela 1.1.

Por outro lado, Petter Barnwell et al.⁹⁷ e Liam Devlin et al.⁹⁸ caracterizam os LTCC Heraeus CT2000 a 2 GHz como tendo uma $\text{Tan}\delta=2.6\text{E-}3$ e $\epsilon'=9$. Segundo esta informação, algumas das composições estudadas [composição III₂ ($\text{Tan}\delta=5.22\text{E-}3$ e $\epsilon'=6.88$) e a V₂ ($\text{Tan}\delta=6.45\text{E-}3$ e $\epsilon'=7.18$)] apresentam valores de $\text{Tan}\delta$ e ϵ' bastante semelhantes aos valores do CT2000.

3.5.2.2 Composições VI , $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$, $\text{VI}_2\text{-2\%TiO}_2$ e $\text{VI}_2\text{-4\%TiO}_2$ tratadas termicamente a 900°C

Observando a Figura 3.38 verifica-se que as composições que possuem TiO_2 , excepto a composição $\text{VI}_2\text{-4\%TiO}_2$, apresentam valores de permitividades superiores aos da composição VI_2 . Esta observação poderá estar relacionada com a elevada permitividade relativa do TiO_2 (~ 100). Por outro lado, a adição de diferentes teores de TiO_2 a esta composição resultou num decréscimo dos valores da parte imaginária da permitividade, provavelmente devido ao concomitante aumento do grau de cristalinidade, comprovado pela análise dos difractogramas, Figura 3.25.

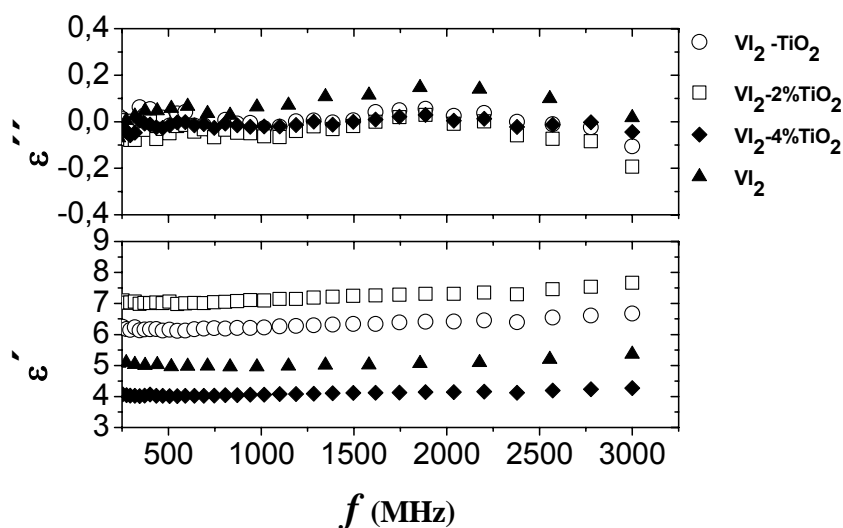


Figura 3.38 – Permitividades obtidas a 25°C no intervalo 250MHz-3GHzV nas composições VI_2 , $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$, $\text{VI}_2\text{-2\%TiO}_2$ e $\text{VI}_2\text{-4\%TiO}_2$ tratadas termicamente a 900°C durante 60 min.

Em termos da parte real da permitividade, apenas a composição $\text{VI}_2\text{-4\%TiO}_2$ apresentou valores inferiores aos da composição VI_2 . Este facto pode atribuir-se à reduzida densidade da composição $\text{VI}_2\text{-4\%TiO}_2$, associada a uma elevada fracção de porosidade, Figura 3.27e.

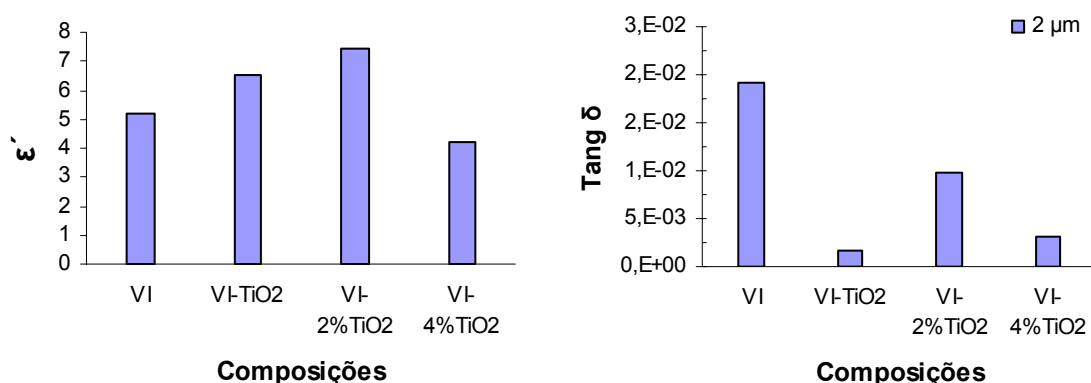


Figura 3.39 – Histogramas representativos das propriedades dielétricas obtidas a 2,5 GHz a nas composições VI₂, VI₂-TiO₂, VI₂-2%TiO₂ e VI₂-4%TiO₂ tratadas termicamente a 900°C.

Da análise da Figura 3.39 pode concluir-se pelo elevado potencial tecnológico da composição VI-2%TiO₂. Os seus valores de $\epsilon''=7,5$ e de $\text{Tan}\delta=0,0017$ são semelhantes aos que caracterizam os LTCC comerciais. O valor de $\text{Tan}\delta$ é mesmo inferior aos da maioria dos LTCC comerciais, Tabela 1.1.


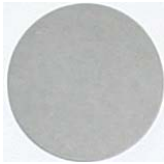
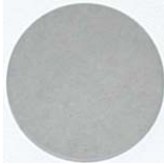
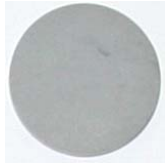

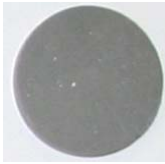






Por fim verifica-se que, quer a substituição do P₂O₅ por TiO₂, quer adição de quantidades inferiores de 2%wt. de TiO₂ à composição VI₂ promove o aumento da permitividade da composição original, VI₂.

3.6 Aspecto visual

Na Tabela 3.16 encontram-se representadas algumas fotografias referentes às composições vitro-cerâmicas estudadas, tratadas termicamente a 900°C durante 90 min.




Observando as fotografias torna-se evidente que os compactos preparados com as partículas de menor tamanho (VI_2) foram adquirindo uma tonalidade cada vez mais cinzenta com o aumento da densidade. Esta coloração cinzenta poderá dever-se à presença de carbono residual na estrutura, resultante da adsorção à superfície de moléculas do solvente utilizado na moagem (etanol), as quais não terão sido completamente eliminadas nas fases de secagem dos pós e de pré-sinterização dos compactos. Segundo Jennifer A. Lewis et al.⁹⁹, no decorrer da queima, os compostos orgânicos são decompostos em monómeros podendo a degradação térmica originar resíduos de carbono não volátil, sendo a eliminação muito difícil em atmosferas não oxidantes. Admite-se que as interações entre locais ácidos e/ou básicos presentes na superfície das partículas poderão catalizar a formação de isómeros ou a quebra de ligações do solvente, originando a retenção de carbono na estrutura. Isto ajuda a compreender por que é que as tonalidades mais escuras são observadas nas amostras obtidas a partir de partículas de menores dimensões.

Tabela 3.16 - Aspecto visual das amostras vitro-cerâmicas I, II, III, IV, V e VI após tratamento térmico a 900°C durante 60 min.

I_2	II_2	III_2	IV_2	V_2	VI_2
					
I_{10}	II_{10}	III_{10}	IV_{10}	V_{10}	VI_{10}
					

A Tabela 3.17 apresenta o aspecto visual de algumas das composições derivadas da composição VI_2 . A substituição do P_2O_5 por TiO_2 na composição VI_2 não alterou muito a tonalidade cinzenta verificada na composição VI_2 . Com a adição de quantidades crescentes de TiO_2 à composição VI_2 os compactos tornam-se mais claros. Este facto poderá em parte ser explicado tendo em consideração que o aumento do teor de TiO_2 originou a formação de poros abertos, facilitando a saída de compostos voláteis. Por outro lado, o TiO_2 é conhecido pelas suas propriedades ópticas sendo muitas vezes usado como branqueador.

Tabela 3.17 - Aspecto visual das amostras vitro-cerâmicas derivadas da composição VI_2 após tratamento térmico a 900°C durante 60 min.

VI_2-TiO_2	$VI_2-2\%TiO_2$	$VI_2-4\%TiO_2$
		

Capítulo 4

4 Conclusões

O presente trabalho demonstrou que os meios de moagem das fritas das composições vitro-cerâmicas estudadas desempenham um papel determinante, quer nas etapas de processamento subsequentes, quer nas propriedades finais dos vitro-cerâmicos. A moagem a seco tende a originar distribuições granulométricas mais alargadas comparativamente com a moagem a húmido. A moagem em água promove dissolução e lixiviação diferencial causando desvios estequiométricos à superfície das partículas que actuam como embriões de fases estranhas durante a fase de nucleação. O etanol revelou o meio de moagem mais adequado, mas a etapa de eliminação do solvente deverá ser alvo de estudo.

As composições vitro-cerâmicas estudadas foram tratadas termicamente com sucesso a temperaturas inferiores a 950°C tendo-se atingido elevados graus de densificação, o que atesta o seu potencial para aplicações no campo da microelectrónica. Este sucesso fica a dever-se, em parte, ao uso de certos aditivos tais como o B_2O_3 , a pós de granulometria adequada, e a uma sinterização eficiente a temperaturas inferiores a 950°C. A anortite é a fase predominante em todas as composições, especialmente nas primeiras (I, II e III) onde aparecem também alguns traços de fluoroapatite, observando-se teores crescentes da fase de diopside nas composições III, IV, V e VI.

As composições obtidas a partir dos pós mais finos ($\approx 2 \mu m$), atingem a sua densificação máxima a cerca de 825°C, seguida de decréscimos significativos de densidade a temperaturas superiores para as séries I_2 , II_2 , III_2 , IV_2 e V_2 ; a densidade da série VI_2 não varia significativamente com a temperatura. As amostras preparadas com partículas com cerca de 10 μm exibem uma maior estabilidade de propriedades assim como valores ligeiramente superiores de densidade e resistência mecânica à flexão. As propriedades mecânicas foram superiores nas composições mais propensas à precipitação da diopside, facto que se deve à menor tendência desta fase para a cristalização superficial e,

consequentemente, ao seu melhor comportamento na densificação, bem como ao desenvolvimento de microestruturas auto-reforçantes.

As análises térmicas diferenciais obtidas para os dois tamanhos de partícula estudados demonstram que a cristalização superficial domina o mecanismo de cristalização, especialmente nas composições I, II e III. Contudo a cristalização a duas dimensões poderá ocorrer nas composições IV, V e VI nas quais os picos exotérmicos de cristalização obtidos com as partículas maiores ($\approx 10 \mu\text{m}$) demonstram ser mais intensos que os das mesmas composições obtidas a partir de partículas de pós de vidro de menores dimensões ($\approx 2 \mu\text{m}$).

A substituição de P_2O_5 por TiO_2 na composição VI₂ demonstrou ser vantajosa induzindo a cristalização a três dimensões resultando em densidades e graus de cristalinidade superiores. Contudo o enriquecimento da composição VI₂ com teores crescentes de TiO_2 inibe a densificação, e deixa uma fracção apreciável de poros abertos, dando ainda origem à formação de uma solução sólida binária de diopside, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - CaMgTiSiO_6 .

O estudo de cinética e cristalização efectuado nas composições VI₂ e VI₁₀ e VI₂- TiO_2 torna evidente que as energias de activação para a cristalização da anortite e da diopside são muito semelhantes uma vez que nos vários varrimentos de ATD realizados apenas se observou um pico exotérmico.

A amostra VI₂ apresentou uma energia de activação ligeiramente inferior à da VI₁₀, 370 e 372 kJ/mol), respectivamente, atribuída à maior relevância dos fenómenos de superfície.

O valor energia de activação para a cristalização mais elevado foi verificado na composição VI- TiO_2 (380 kJ/mol), a qual apresentou na sua microestrutura cristalização a três dimensões, contudo os índices de cristalização calculados apenas comprovam a existência de cristalização a duas dimensões.

Por fim através da análise das propriedades dieléctricas conclui-se que os resultados obtidos se encontram enquadrados nos esperados para vitro-cerâmicos. A composição VI₂- TiO_2 apresenta mesmo um valor relativamente elevado de rigidez dieléctrica (183 kV/cm^{-2}). Este elevado valor pode atribuir-se à elevada homogeneidade do compacto e também à presença de TiO_2 .

Em termos de propriedades dieléctricas as composições vitro-cerâmicas desenvolvidas demonstram-se bastante competitivas relativamente aos LTCC disponíveis no mercado uma vez que apresentam valores de permitividade relativa semelhantes aos dos LTCC comerciais. Conseguindo-se mesmo composições com valores de tangente de perda inferiores aos que caracterizam os LTCC comerciais.

A adição de TiO_2 à composição VI_2 demonstrou ser vantajosa. Com efeito, a composição $\text{VI}_2\text{-2\%TiO}_2$ revelou-se como a mais competitiva em termos de propriedades dieléctricas ($\epsilon' = 7,5$ e $\text{Tan}\delta = 0,0017$).

Capítulo 5

5 Sugestões para trabalhos futuros

Os resultados relatados ao longo desta tese de Mestrado mostram que os vitro-cerâmicos obtidos a partir de algumas das composições estudadas possuem um conjunto de propriedades muito interessante que lhes confere um potencial competitivo para o fabrico de substratos para microelectrónica. Assim, a realização de outros estudos de processamento de substratos por tape casting aparece como uma continuação natural deste trabalho. Nesse sentido, e considerando a importância do tamanho de partícula nas características reológicas das suspensões e no processo de sinterização, a influência do tamanho médio de partícula é um outro aspecto que deveria ser estudado com maior profundidade.

Finalmente, seria também de todo o interessante estudar-se a compatibilidade química entre os substratos produzidos e as pastas condutoras e elaborar estudos de co-sinterização de substratos a temperaturas baixas “Low temperature Co-Fired Ceramics” (LTCC) com vista à obtenção de dispositivos multicamada para aplicações em microelectrónica de elevada compactação de circuitos e em rádio-frequência (*RF*).

6 Referências Bibliográficas

-
- ¹Barnwell P., “ An Investigation of the properties of LTCC materials and compatible conductors for their use in wireless applications”, Proc. International Symposium on Microelectronics IMAPS, Boston, USA, 659-664 (2000)
- ²Harufumi Mandai, “Kikuo Waikino, Hisatake Okamura,“ A low Temperature cofired multilayer ceramic L-C filter with cooper conductors”, Ceramic Transactions ,15, 391-404 (1989)
- ³Cava J.,” Dielectric materials for application in microwave communications”, J. Mater. Chem.,11,54-62 (2001)
- ⁴Kari Kautio, “Multilayer ceramic process development” Manufacturing Technologies of Electronics and Optoelectronics”, VTT Electronics Oulu, Filand, 40-42 (1999)
- ⁵Kobayashi Y., “Low-temperature fabrication of anorthite ceramics”, Journal of American Ceramic Society , 77, 833-834 (1994)
- ⁶Tummala R. R., “High performance glass/ceramic cooper multilayer substrate with thin-film redistribution”, IBM- Journal of Research Development, 36 (1992)
- ⁷Gongora-Rubio M.R, ”Overview of low temperature co-fired ceramics tape technology for meso-system technology (MsST)”, Sensors and Actuators A, 89, 222-241 (2001)
- ⁸Jaako Lankkeri, “Soldering process development and solder joint on LTCC modules”, VTT Electronics Oulu, Filand , 37-39 (1999)

-
- ⁹Ismail M. G. M. U., “Sol-gel synthesis of B₂O₃-doped Anorthite and it's characterization”, Journal of Ceramic Society of Japan, 100-12 ,1385-89 (1992)
- ¹⁰Andrzej Dzedzic, “Electrical and structural investigations in reliability characterization of modern passives and passive integrated components”, Microelectronics Reliability, 42, 709-719 (2002)
- ¹¹Chung-Chin Cheng, “Microwave dielectric Properties of glass-ceramic composites for low temperature co-firable ceramics”, Journal of European Ceramic Society, 23, 2553-2558 (2003)
- ¹²Jantunen H., “Design aspects of microwave components with LTCC technique”, Journal of the European Ceramic Society, 23, 2541-2548 (2003)
- ¹³Kulke R., “High level of integration for bluetooth modules on LTCC”, 14th European Microelectronics and Packaging Conferences and Exhibition Friedrichshafen, Germany, (2003)
- ¹⁴Andrzej D, “Thick film and LTCC thermistors”, IMAPS Poland (2000)
- ¹⁵MacDowell J.F, “ Low K Glass-Ceramics for Microelectronic Packaging”, Materials and Processes for microelectronic systems, 15, 259-272 (1989)
- ¹⁶Miyake H., ” A study of a laminated band elimination filter comprising coupled-line resonators using low temperature co-fired ceramic”, IEICE Transactions on Electronics, E82-C(7),1104-1109 (1999)
- ¹⁷Gullu Kiziltas, “ Topology design optimization of dielectric substrates for bandwidth improvement of patch antenna” , IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 51 (2003)

-
- ¹⁸Jantunen H., Academic Dissertation, “A novel low temperature co-firing ceramic (LTCC) material for telecommunication devices”, Department of Electrical Engineering and Infotech Oulu, University of Oulu, Finland (2001).
- ¹⁹Sheen J.W., “LTCC-MLC Duplexer for DSC-1800”; IEEE Transactions and microwaves Theory and Techniques ,47(9), 1883-1890 (1999)
- ²⁰Frank Rettig, “Ceramic meso hot-plates for gas sensors”, Sensors and Actuators B, 103, 91-97 (2004)
- ²¹Jari Juuti, “LTCC compatible PLZT thick-films for piezoelectric devices” Sensors and Actuators A, 110, 361–364 (2004)
- ²²Charles Q. Scrantom, ” LTCC technology- Where we are and we’re going-IV”, CMAC - Scranton Engineering, Inc, (June 2000)
- ²³Surovov D., “Bi Based Compounds for Glass-Free LTCC”, Ceramic Society of Japan, 112, 1557-1562 (2004).
- ²⁴Matjaz Valant, “Glass-free low-temperature cofired ceramics: calcium germanates, silicates and tellurates”, Journal of the European Ceramic Society, 24, 1715-1719 (2004)
- ²⁵Shaohong Wang, “Sintering and crystallization of cordierite glass ceramics for high frequency multilayer chip inductors”, Materials Research Bulletin, 38, 1367–1374 (2003)
- ²⁶Gdula R. A., “Anorthite ceramic dielectrics”, American Ceramic Society Bulletin , 50, 555-557 (1991)

-
- ²⁷Ayhan Mergen, “Low-temperature fabrication of anorthite ceramics from kaolinite and calcium carbonate with boron oxide addition”, *Ceramics International*, 29, 667–670 (2003)
- ²⁸Shao-Hong Wang, “Sintering and properties of CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ System Glass ceramic”, *Key Engineering Materials*, 282,131-134 (2005)
- ²⁹Lionelly C., “Crystallization of some Anorthite-Diopsite glass precursors”, *Jornal. of Materials Science*, 26, 5041-5046, (1991)
- ³⁰Lo C. L., “Low- temperature sintering and microwave dielectric properties of anorthite - based glass ceramic”, *Journal of American Ceramic. Society* , 85, 2230-2235 (2002)
- ³¹Tulyaganova D.U., ”Development of glass-ceramics by sintering and crystallization of fine powders of calcium-magnesium-aluminosilicate glass” ,*Ceramics International*, 28, 515–520 (2002)
- ³²Park H. C., “Nucleation and crystallization kinetics of CaO-Al₂O₃-2SiO₂ in powdered anorthite glass”, *Journal of Materials Science*, 31, 4249-4253 (1996)
- ³³Padture N. P., “On the Constrained Crystallization of Synthetic Anorthite”, *Journal of Materials Research*, 7, 170-177 (1992)
- ³⁴Raj N., ”Cosintering Process for Glass-Ceramic/Copper Multilayer Substrate”, *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 14 (1991)
- ³⁵Loo C.L, “Low-temperature sintering and Microwave Dielectric Properties of Anorthite-based glass-ceramics”, *Journal of American Ceramic Society*, 85, 2230-2235 (2002).

-
- ³⁶Ryu B., “Sintering and crystallization behavior of a glass powder and block with composition of Anorthite and dependence of its thermal expansion”, *Journal of Materials Science*, 29, 3323-3328 (1994)
- ³⁷Linghong Luo, “ Low firing temperature ceramic material for high frequency multilayer chip inductors”, *Materials in Electronic*, 12,371-375 (2001)
- ³⁸Jau-Ho Jean, “Low -Temperature, Low -Dielectric, Crystallizable Glass Composite”, *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology*, 18 (1995)
- ³⁹Andrew A., “A Comparison of microstrip models to low-temperature co-fired ceramic-silver microstrip”, *Microelectronics Journal*, 33, 443-447 (2002).
- ⁴⁰Van Tassel J.,” Potential for integration of electrophoretic deposition into electronic device manufacture, demonstration using silver/palladium”, *Journal of Materials Science*, 39, 867-879, (2004)
- ⁴¹Young-Jin Choi, “Middle-permittivity LTCC dielectric compositions with adjustable temperature coefficient”, *Materials Letters*, (2004)-article in press.
- ⁴²Niwa K., ” Multilayer ceramic circuit board with copper conductor”, In *Advances in Ceramics*, 19, Multilayer Ceramic Devices. Edited by Blum J. B. and Cannon W. R. American Ceramic Society, Westerville, OH, 41-48 (1986)
- ⁴³Chen G., “Fabrication, characterization and sintering of glass-ceramics for low–temperature co-fired ceramic substrates”, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 15, 595-600 (2004)
- ⁴⁴Kagata H, ” Low-fired bismuth-based dielectric ceramics for microwave use”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 31(9B), 3152–3155 (1992)

-
- ⁴⁵Kniajer G., " Low Loss, Low Temperature Cofired Ceramics with Higher Dielectric Constants for Microchip Modules (MCM)", Procedures of. International Conference on Multichip Modules, IEEE, New York, USA, 121–127 (1997)
- ⁴⁶Amey D.I., " Low loss tape materials system for 10 to 40 Ghz application", Procedures of International Symposium on Microelectronics, IMAPS, Boston, MA, USA, 654-658 (2000)
- ⁴⁷Tummala R. R., " Ceramic and glass-ceramic Packaging in the 1990s", Journal of American Ceramic Society, 74, 895-908 (1991)
- ⁴⁸Chahn R.W., " Materials Science and Technology- Structure and Properties of Ceramics", VCH Publishers Inc., 11, New York – USA (1994)
- ⁴⁹Velho J., Gomes C., Romariz C., " Minerais Industriais", Gráfica de Coimbra (1998)
- ⁵⁰Wolfram Höland, "Glass-Ceramic Technology", The American Ceramic Society, Westerville, Ohio-USA (2002).
- ⁵¹Kevin G. E." Ceramic filled composite sintering ", Ceramic Transactions, Materials and Processes for Microelectronic Systems 15, 279-295 (1989)
- ⁵²Navarro J.M., " El vidro", Fundación Centro Nacional del Vidro, Imprenta Taravilla, Madrid (1991)
- ⁵³Stookey S.D., "Catalyzed crystallization of glass in theory and practice". Ind. Eng. Chem., 51, 805-808 (1954)
- ⁵⁴Pye L. D., " Introduction to Glass Science", Plenum Press, New York-London (1972)

-
- ⁵⁵Bahat D., "Heterogeneous Nucleation of alkaline earth feldspars in glasses", J. Matter. Sci., 4, 847-854 (1969)
- ⁵⁶ Volmer M., " Kinetik der phasenbildung", Th Steinkopf Verlag (1939)
- ⁵⁷Meyer K., "Physikalisch-Chemische Kristallographie", Vellar fur Grundstoffindustries, Leipzig, Germany,(1968)
- ⁵⁸Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R, " Introduction to Ceramics", Wiley, New York, (1975)
- ⁵⁹Tamman G., " The states of Aggregation", D. Van Nostrand Co., New York (1928)
- ⁶⁰ H. H. Blau, "Molten Basalt", Mem. Soc. Ing. Civils France 266-300 (1925)
- ⁶¹ Nascimento N. F., "Estudo de cinética de cristalização de cordierita", Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Departamento de Química, São Paulo - Brasil
- ⁶² Clupper D. C., " Crystallization kinetics of tape cast bioactive glass 45S5", Journal of Non-Crystalline Solids, 318, 43-48 (2003)
- ⁶³ Koralay H., " Crystallization kinectics of $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ glass ceramic", Physica B, 355, 64-71 (2005)
- ⁶⁴ Francis A.A., " Crystallization kinetic particle prepared from a mixture of ash and soda-lime cullet glass"; Journal of Non-Crystalline Solids , 333, 187-193 (2004)
- ⁶⁵ McPhee K. H., " An Introduction to Inorganic Dielectrics", IRE Transactions On Component Parts (1959)

⁶⁶Raymond A. Serway, " Physics for Scientist and Engineers with Modern Physics", LTC, 3º edição (1996)

⁶⁷Rose R. M., " Struttura e proprietà dei materiali", CEA Milano, 4, (1975)

⁶⁸Röhl P., "Electronic Hopping Transport Mechanism in Polyethylene", IEEE - ISEI, 186-189, Canada (1984).

⁶⁹L. Simoni, "Dielettrici, proprietà e comportamento nel tempo", CLUEB, Bologna (1974)

⁷⁰Marques V., "Caracterização e comparação das propriedades eléctricas dos isoladores Boreallis, a 20, 45 e 70°C ", Relatório do projecto Final de Curso, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro (2003)

⁷¹Apontamentos da disciplina de Propriedades ópticas e Magnéticas leccionada e Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro (1999/2000)

⁷²Simoni L., "Proprietà dielettriche e scarica dei materiali isolanti elettrici"; CLUEB, Bologna (1996)

⁷³Montanari G. C., "Aging Phenomenology and Modeling"; IEEE Transactions On Electrical Insulation, 28, 755-776 (1993)

⁷⁴Owate I. O., " AC breakdown characteristics of ceramic materials"; Journal of Applied Physics, 72 (6), 2418-2422 (1992)

⁷⁵Shriver D. F., "Inorganic Chemistry", Oxford University Press, Oxford, (1994)

⁷⁶Heloise O. Pastore," A estrutura dos silicatos" Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, CP 6154, 13083-970 Campinas, São Paulo - Brasil

- ⁷⁷ <http://www.a-m.de/englisch/lexikon/mineral/> , visitado em 19 de Julho de 2005
- ⁷⁸ Deer W. A., “ Minerais Constituintes das Rochas”, Fundação Calouste Gulbeinkian, Lisboa (1999)
- ⁷⁹ “Minerals: Diagrams of Phase Equilibria”, Moscow: Nauka, (1974)
- ⁸⁰ V.N. Makarov, “Solubility of Apatite in aluminosilicate melts of Albite-Diopsite, Anortite-Diopsite and Orthoclase-Diopsite Systems”, Glass Physics and Chemistry, 28, 177-183 (2002)
- ⁸¹ Snyder R. L., “ The use of reference intensity ratios in X-ray Quantitative Analysis”; Powder Diffraction, 7, 186-193 (1992)
- ⁸² Chung F.H., “Quantitative interpretation on X-ray diffraction patterns”, I. Matrix-flushing method quantitative multicomponent analysis”; Journal of Applied Crystallography, 7, 513-519 (1974)
- ⁸³ Barros A. , “Contribution à la sélection et la comparaison de variables caractéristiques”, PhD. Thesis, Institut Nationale Recherche Agronomique: Paris, France (1999).
- ⁸⁴ Jolliffe I.T. , “Principal component analysis”, Springer, New York (1986)
- ⁸⁵ Agathopolous S., “The fluoroapatite - anorthite system in biomedicine”, Biomaterials, 24, 1317-1331 (2003)
- ⁸⁶ Milan Kanti Naskar, “A novel process for synthesis of lithium aluminium silicate powders from rice husk and other water bases precursor materials”, Materials Letters, 59, 998-1003 (2005).

-
- ⁸⁷Mandal S., "Preparation and characterization of powder precursor, consisting of oxides of Li-Al-Si in the form of hydroxyhydrogel for sybthesis of β -spodumene ceramics", *Ceramics international*, 30, 357-367 (2004)
- ⁸⁸Roman J., "Role of acid attack in the in vitro bioactivity of a glass-ceramic of the $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-CaO}\cdot\text{MgO}\cdot_2\text{SiO}_2$ system", *Biomaterials*, 22, 2013-2019 (2001)
- ⁸⁹El-Shennawi A.W.A., Morsi M.M., Khater G.A., Abdelhamid S.A.M, *Thermochimica Acta*, 51, 553 (1998)
- ⁹⁰Ray C. S., "Surface and internal crystallization in glasses as determined by differential thermal analysis"; *Journal of the American Ceramic Society*, 79, 3155-3160 (1996)
- ⁹¹Lo C. L., "Low temperature sintering and crystallization behaviour of low loss anorthite-based glass-ceramics"; *Journal of Materials Science*, 38, 693-69 (2003)
- ⁹²Barbieri L., "Experimental and computer simulation study of glasses belonging to diopside-anorthite system", *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 345; 724-729 (2004)
- ⁹³Frank R. Shilling, " Compositional dependence of elastic properties and densities of glasses in the system anorthite-diopside-forsferite", *Contrib Mineral Petrol* , 141, 297-306 (2001)
- ⁹⁴Karamarov A., "Influence of the nucleation time-lag on the activation energy in non-isothermal crystallization", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 290, 173-179 (2001)
- ⁹⁵ Koralay H., " Crystallization kinetics of $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ glass ceramic", *Physica B*, 355, 64-71 (2005)

-
- ⁹⁶Ren-Guan Duan," Effect of changing TiO₂ content on structure and Crystalization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ system Glasses"; Journal of European Ceramic Society, 18, 1729-1735 (1998)
- ⁹⁷ Peter Barnwell, "LTCC Systems for Low GHz Frequencies - a Study of the Critical Properties and their Measurement Techniques", Microelectronics International, 18 (2001)
- ⁹⁸ Liam Devlin," RF and Microwave Components in LTCC", IMAPS (2001)
- ⁹⁹Jennifer A. Lewis, "Binder from removal ceramics"; Annual Reviews of Materials Science, 27, 147-173 (1997)
- ¹⁰⁰ Grigas J., "Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics and Related Materials"; Ferroelectricity and Related Phenomena, 9, 9-108 (1996)
- ¹⁰¹ Birgit Sepp, "The stability of clinopyroxene in the system CaO-MgO-SiO₂-TiO₂ (CMST)", American Mineralogist, 86, 265-270 (2001)

Anexos

Tabela A.1 – Registo dos resultados obtidos para as composições $VI_{2\text{agua}}$, $VI_{2\text{seco}}$ e $VI_{2\text{etanol}}$ tratadas termicamente a várias temperaturas durante 60 min.

$\varnothing \approx 2 \mu\text{m}$	$VI_{2\text{agua}}$	$VI_{2\text{seco}}$	$VI_{2\text{etanol}}$
Densidade (g/cm^3)			
800°C	2.25	2.78	2.79
825°C	2.28	2.78	2.80
850°C	2.30	2.78	2.78
900°C	2.30	2.78	2.78
950°C	2.33	2.78	2.80
Retracção linear (%)			
800°C	6.95	15.20	15.77
825°C	7.82	14.80	15.75
850°C	7.95	15.08	15.98
900°C	8.20	15.28	15.76
950°C	8.23	15.30	15.60
Resistência à flexão em três pontos (MPa)			
800°C	29±1,98	118±3.55	119±5,54
825°C	49±1,51	130±3.70	123±11.87
850°C	59±4,83	156±5.61	141±13.57
900°C	56±4,63	159± 8.98	146± 16.81
950°C	57±2,02	165±6.67	144±12.28

Tabela A.2 – Registo dos resultados obtidos para as composições I₂ a VI₂ tratadas termicamente a várias temperaturas durante 60 min.

$\varnothing \approx 2 \mu\text{m}$	I ₂	II ₂	III ₂	IV ₂	V ₂	VI ₂
Densidade (g/cm⁻³)						
800°C	2.26	2.43	2.63	2.77	2.78	2.79
825°C	2.63	2.65	2.74	2.77	2.79	2.80
850°C	2.60	2.63	2.69	2.74	2.78	2.78
900°C	2.44	2.51	2.53	2.71	2.78	2.78
925°C	2.33	2.38	2.41	2.61	2.75	2.79
950°C	2.12	2.15	2.21	2.45	2.74	2.80
Retracção linear (%)						
800°C	4.65	10.33	13.85	15.50	15.50	15.77
825°C	15.76	16.68	18.37	15.64	15.67	15.75
850°C	13.70	14.35	14.70	15.44	15.55	15.98
900°C	12.00	12.40	12.70	15.07	15.40	15.76
925°C	10.00	10.68	10.70	13.75	15.04	15.40
950°C	7.80	7.00	7.00	11.80	14.50	15.60
Absorção de água (%)						
800°C	8.39	6.28	0.66	0.10	0.13	0.04
825°C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
850°C	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
900°C	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
925°C	0.29	0.25	0.23	0.10	0.07	0.00
950°C	0.44	0.37	0.52	0.23	0.10	0.10
Resistência à flexão em três pontos (Mpa)						
800°C	29 ±6.03	79±6.07	72±7.58	98±9.88	110±6.42	118±3.55
825°C	115±9.38	117±8.25	121±8.94	127±12.25	127±4.13	130±3.70
850°C	115±9.07	130±10.45	140±8.07	147±8.70	155±4.84	156±5.61
900°C	111±6.50	117±3.86	134±4.95	148±7.22	158±8.45	158±2.75
925°C	100±4.24	104±11.42	120±7.82	129±2.59	145±5.60	159± 8.98
950°C	55±8.99	46±7.20	89±4.99	120±10.29	151±8.54	165± 6.67

Tabela A.3 – Registo dos resultados obtidos para as composições I₁₀ a VI₁₀ tratadas termicamente a várias temperaturas durante 60 min.

$\varnothing \approx 10 \mu\text{m}$	I ₁₀	II ₁₀	III ₁₀	IV ₁₀	V ₁₀	VI ₁₀
Densidade (g/cm³)						
800°C	2.41	2.51	2.54	2.75	2.77	2.79
825°C	2.53	2.62	2.71	2.76	2.77	2.79
850°C	2.63	2.67	2.72	2.76	2.77	2.81
900°C	2.59	2.65	2.71	2.75	2.77	2.79
950°C	2.54	2.62	2.69	2.74	2.77	2.80
Retracção linear (%)						
800°C	6.97	11.33	11.30	13.90	14.03	14.13
825°C	12.95	13.95	14.70	13.90	14.33	14.38
850°C	14.30	14.63	14.95	13.98	14.62	14.77
900°C	13.40	14.45	14.70	13.90	14.45	14.70
950°C	13.28	13.60	14.27	13.60	14.25	14.80
Absorção de água (%)						
800°C	3.77	2.46	2.28	0.03	0.00	0.00
825°C	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00
850°C	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
900°C	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
950°C	0.25	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00
Resistência à flexão em três pontos (MPa)						
800°C	31± 8.31	56± 9.85	81± 10.49	100± 6.84	108± 6.66	108± 6.76
825°C	104± 16.33	108± 16.71	128± 6.98	109± 6.25	116± 14.05	124± 4.19
850°C	112± 10.44	122± 7.50	131± 9.56	127± 14.46	128± 9.76	141±3.83
900°C	111± 12.27	116± 7.40	125± 14.29	142± 6.92	144± 12.04	148±3.76
950°C	104± 8.76	110± 4.93	122± 9.01	152± 4.93	166± 7.12	200±3.11

Tabela A.4 – Registo dos resultados obtidos para as composições $\text{VI}_2\text{-TiO}_2$, $\text{VI}_2\text{-4\% TiO}_2$, $\text{VI}_2\text{-8\%TiO}$ e VI_2 tratadas termicamente a várias temperaturas durante 60 min.

$\varnothing \approx 2\mu\text{m}$	$\text{VI}_2\text{-TiO}_2$	$\text{VI}_2\text{-4\% TiO}_2$	$\text{VI}_2\text{-4\% TiO}_2$	$\text{VI}_2\text{-8\%TiO}_2$	VI_2
Densidade (g/cm^3)					
800°C	2.85	2.81	2.80	2.33	2.79
825°C	2.84	2.78	2.62	1.99	2.80
850°C	2.84	2.75	2.44	1.61	2.78
900°C	2.85	2.72	2.27	1.60	2.78
950°C	2.85	2.73	2.27	1.60	2.80
Retracção linear (%)					
800°C	15.63	15.45	14.90	14.00	15.77
825°C	15.71	15.47	16.60	11.1	15.75
850°C	15.50	15.40	15.55	6.80	15.10
900°C	15.65	15.10	14.57	6.07	15.60
950°C	15.93	15.50	15.10	5.40	15.50
Absorção de água (%)					
800°C	0.03	0.00	0.37	0.41	0.04
825°C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
850°C	0.00	0.00	0.00	21.12	0.00
900°C	0.03	0.00	0.00	23.69	0.00
950°C	0.11	0.00	0.27	25.83	0.00
Resistência à flexão em três pontos (MPa)					
800°C	122± 16,47	126± 23,88	122± 11,31	64±6,78	118± 3.55
825°C	113± 15,23	115± 17,16	114± 10,21	69± 11,17	130± 3.70
850°C	113± 13,09	125± 7,31	102± 2,24	45± 5,78	156± 5.61
900°C	130± 15,28	150± 17,73	110± 10,18	47± 1,59	159± 8.98
950°C	143± 13,10	174± 13,42	113± 10,84	44± 4,73	165± 6.67

Tabela A.5 – Registo dos parâmetros de rede, volume e ângulos característicos das células unitárias da anortite e diopsite, obtidos nas amostras vitro-cerâmicas: $\text{Vl}_2\text{-TiO}_2$, $\text{Vl}_2\text{-4\% TiO}_2$, $\text{Vl}_2\text{-8\%TiO}$ e Vl_2 tratadas termicamente a 900°C durante 90 min.

900°C							
	Parâmetros de rede			Volume V (Å³)	Ângulos característicos		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)		α(°)	β(°)	γ(°)
Anortite							
VI ₂	8.154(4)	12.893(6)	14.150(7)	1339(1)	93.28(3)	115.65(3)	88.92(3)
VI ₂ -TiO ₂	8.175(5)	12.950(8)	14.179(9)	1351(1)	93.28(3)	115.65(2)	89.07(4)
VI ₂ -2%TiO ₂	8.161(4)	12.926(6)	14.1565(3)	1344(1)	93.32(5)	113.67(2)	89.10(3)
VI ₂ -4%TiO ₂	8.160(4)	12.936(6)	14.156(7)	1344(1)	93.39(3)	115.70(3)	89.10(3)
VI ₂ -8%TiO ₂	8.175(4)	12.976(6)	14.189(6)	1354(1)	93.47(3)	115.72(3)	89.02(3)
Diopsite							
VI ₂	9.720(8)	8.912(7)	5.281(4)	439.0(6)	-	106.36(4)	-
VI ₂ -TiO ₂	9.737(5)	8.901(5)	5.293(2)	440.4(4)	-	106.24(2)	-
VI ₂ -2%TiO ₂	9.784(3)	8.914(3)	5.340(2)	447.3(2)	-	106.38(1)	-
VI ₂ -4%TiO ₂	9.776(3)	8.921(3)	5.137(2)	445.2(2)	-	106.06(2)	-
VI ₂ -8%TiO ₂	9.759(3)	8.924(4)	5.301(2)	443.2(2)	-	106.758(2)	-

*() - desvio padrão associado do algarismo mais à direita do número.